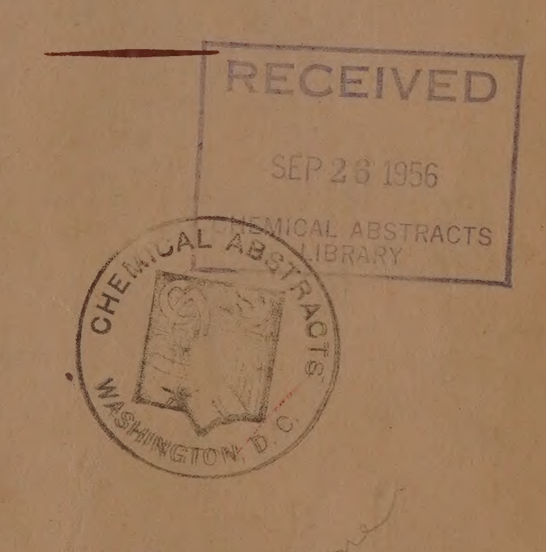
ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК



№ 6
ИЮНЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1956

Адрес редакции: Москва, Б. Калужская, 14.
Отделение химических наук

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 6

Н. А. ТОРОПОВ, Ф. Я. ГАЛАХОВ и И. А. БОНДАРЬ

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ $CaO - BaO - SiO_2$

До настоящего времени были изучены твердые растворы между ортосиликатами кальция и бария, которые образуются в бинарной ортосиликатной системе [1]. Представляло большой интерес исследовать кристаллизацию этих твердых растворов в тройной системе; необходимо было установить положение области расслаивания в зоне системы, богатой кремнеземом. Кроме того, изучение системы $CaO-BaO-SiO_2$ должно способствовать разработке новых составов высокоогнеупорных керамических материалов и цементов повышенного удельного веса.

Ранкиным и Райтом [2] детально была изучена двойная система $CaO-SiO_2$, в которой установлено существование четырех химических соединений: $CaO \cdot SiO_2$, $3CaO \cdot 2SiO_2$, $2CaO \cdot SiO_2$ и $3CaO \cdot SiO_2$. Система $BaO-SiO_2$ исследована Эскола [3]. В системе установлено существование четырех соединений: $2BaO \cdot SiO_2$, $BaO \cdot SiO_2$, $2BaO \cdot 3SiO_2$ и $BaO \cdot 2SiO_2$, два из которых — дисиликат бария и дибариевый трисиликат — образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов. В тройной системе $CaO-BaO-SiO_2$ исследованы только некоторые бинарные разрезы. Так, в работе Эскола [3] был исследован разрез между метасиликатами кальция и бария. Автор указывает на образование тройного соединения $2CaO \cdot BaO \cdot 3SiO_2$, которое плавится с разложением на $CaO \cdot SiO_2$ и жидкость при температуре 1320°.

Исследование явления расслаивания в некоторых двойных и тройных системах выполнено Грейгом [4]. Автор определил температуру равновесия двух жидкостей (стекол) и кристобалита для ряда двойных систем. Ольшанский [5] установил критические температуры расслаивания в системах $CaO-SiO_2$ (2110°), $MgO-SiO_2$ (2200°) и $SrO-SiO_2$ (1900°).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления образцов применялись следующие материалы: 1) кремнезем в виде тонкого порошка, полученного из горного хрусталя (99,90% SiO_2); 2) углекислый барий, содержащий 98,80% $BaCO_3$; 3) углекислый кальций, содержащий 99,88% $CaCO_3$. Подробное описание методики синтеза образцов и применявшихся печей содержится в работе Торопова, Галахова и Бондарь [6].

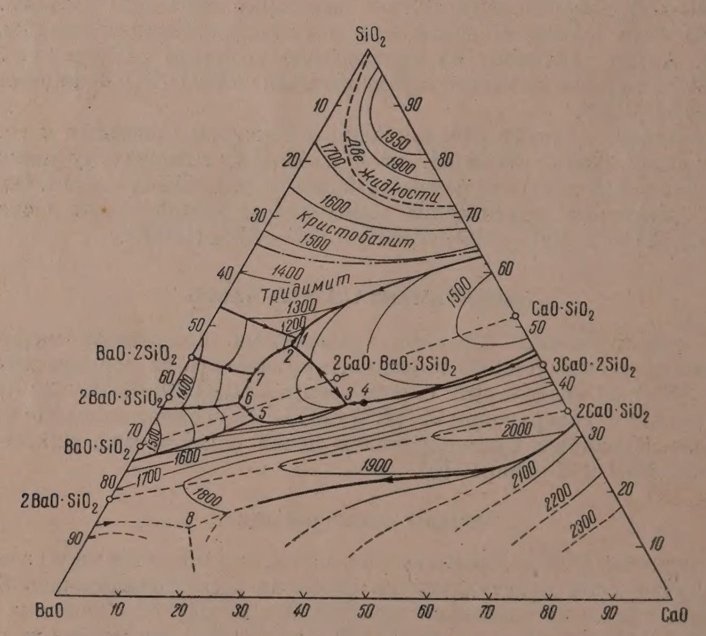
Методы исследования

Для изучения фазовых равновесий в системе применялся метод закалки. В том случае, если кристаллизация расплава происходила очень быстро и получить стекло не удавалось, прибегали к методу выращивания крупных кристаллов. Образец подвешивали в микропечи на «ушке» из молибденовой проволочки; за всеми его изменениями можно было наблюдать через оптический пирометр, снабженный для большего увеличения насадочной линзой. Температура поднималась до полного расплавления и затем медленно снижалась до начала кристаллизации, о которой можно было судить по помутнению образца. При этой температуре производилась выдержка 5—10 *сек* и при помощи магнита образец сбрасывался из горя-

чей зоны печи. Кристаллы первичной фазы, развившиеся в подобных условиях, отличались от кристаллов, выделившихся во время закалки. Определение температуры начала кристаллизации производилось путем фиксации температуры, при которой можно было наблюдать при помощи оптического пирометра либо исчезновение кристаллов, либо их появление из расплава. В тех случаях, когда по характеру кристаллизации невозможно было зафиксировать температуру начала кристаллизации, производилось простое определение температуры плавления. Градуировка шкалы пирометра производилась по веществам с известной температурой плавления (алюминат кальция $CaO \cdot Al_2O_3$— 1600°, корунд — 2050°). Установление первичной фазы и температуры ликвидуса в образцах с высоким содержанием SiO_2 проводилось следующим способом: небольшой осколок образца в графитовом тигле нагревался в микропечи до определенной температуры, при которой выдерживался не больше 5 *мин*. Закалка осуществлялась сбрасыванием тигля с образцом в сплав Вуда при помощи магнита. Для образцов с высоким содержанием CaO и BaO, а также для некоторых высококремнеземистых составов охлаждение велось вместе с печью без специальной закалки. Пробы исследовались при помощи поляризационного микроскопа (иммерсионные препараты и шлифы) и металлмикроскопа (аншлифы); в некоторых случаях применялся рентгеновский анализ. Определение показателя светопреломления стекол производилось иммерсионным методом.

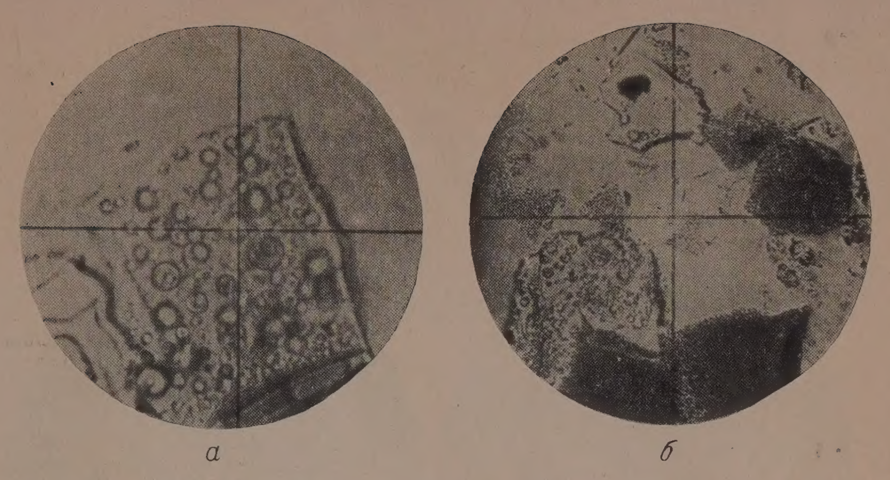
Результаты исследования

Область расслаивания. Как показало исследование [5], область расслаивания в двойной системе CaO—SiO_2 охватывает составы 72,0 — 99,5 %



Фиг. 1. Область расслаивания, выделенная на диаграмме состояния системы CaO — BaO — SiO_2 бинодальной кривой (пунктирная линия)

SiO_2 и по нашим данным простирается в тройную систему до 11% BaO. Эта область выделена на диаграмме (фиг. 1) бинодальной кривой (пунктирная линия). В области расслаивания образуются два стекла. Одно стекло —

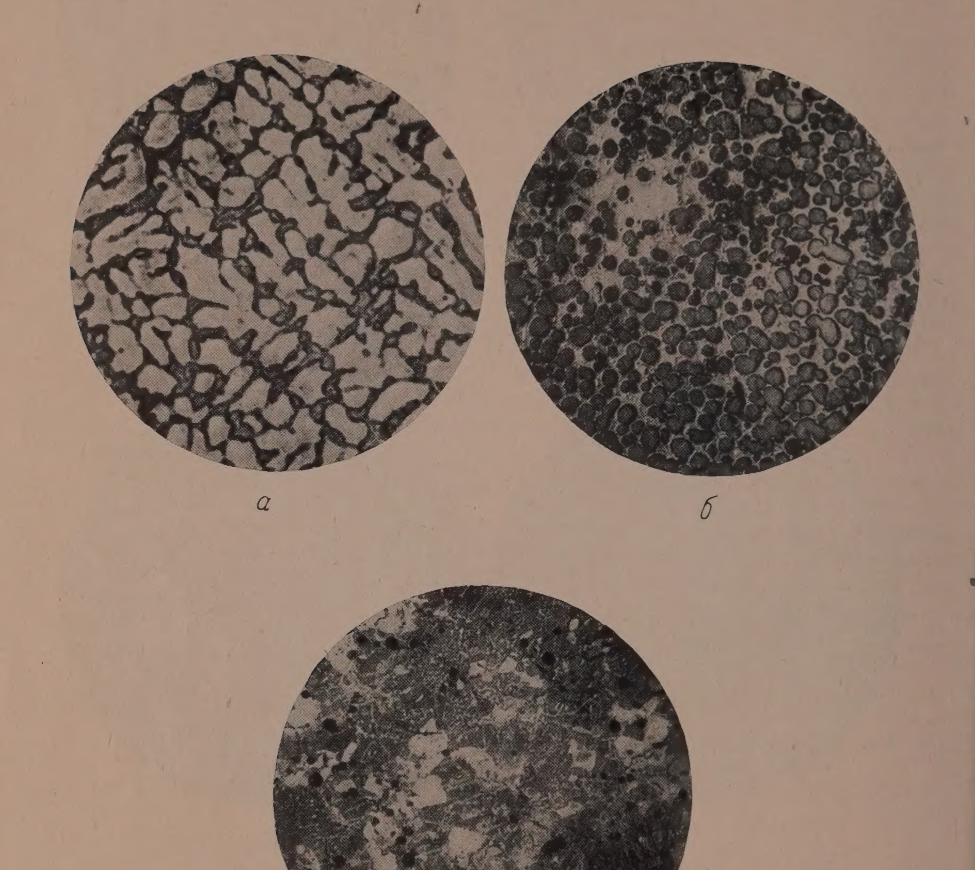


Фиг. 2. Микрофотографии, показывающие образование двух стекол (в кислом стекле выделения основного стекла): *а* — состав образца — 95% SiO_2; 2,5% BaO; 2,5% CaO; *б* — состав образца — 90% SiO_2; 5% BaO; 5% CaO (свет проходящий × 320)

а б

в г

Фиг. 4. Микрофотографии, показывающие последовательность кристаллизации состава, лежащего в поле твердых растворов вблизи поля $3CaO \cdot 2SiO_2$: *а* — твердый раствор, 1390°; *б* — тв. раствор + $3CaO \cdot 2SiO_2$, 1385°; *в* — $3CaO \cdot 2SiO_2$, 1375°; *г* — $3CaO \cdot 2SiO_2$ + $CaO \cdot SiO_2$, 1360° (свет отраженный × 420)



Фиг. 6. Микрофотографии: *а* — твердого раствора; *б* — окиси кальция и *в* — окиси бария (свет отраженный ×420)

более кислое (кремнеземистое) — отличается повышенной вязкостью и поэтому после закалки остается прозрачным. Другое стекло, более основное, текучее, вследствие чего его трудно закалить без образования в нем очень мелких кристалликов. Рентгеновское исследование показало, что эти мелкие кристаллики («точки») являются зернами кристобалита. Под микроскопом образцы из области расслаивания представляют собой шарики основного стекла, рассеянные в кислом стекле. Мелкие шарики основного стекла закаливались в прозрачные; в более крупных шариках основного стекла содержались выделения кристобалита. На микрофотографиях, представленных на фиг. 2, *а*, *б*, можно видеть в кислом стекле прозрачные выделения основного стекла и основного стекла с зернами кристобалита.

Таблица 1

Показатели светопреломления кислых стекол при температурах 1710, 1800, 1900° (составы, расположенные на одной конноде, заключены в скобку)

№ по пор.	Общий состав образцов в вес. %			Температура в °C	Показатели светопреломления кислого стекла
	CaO	BaO	SiO_2		
1	23	2	75	1710	1,536 }
2	8	2	90	1710	1,534 }
3	18	7	75	1710	1,520 }
4	10	5	85	1710	1,516 }
5	10	10	80	1710	1,517 }
6	7	8	85	1710	1,515 }
7	23	2	75	1800	1,540 }
8	8	2	90	1800	1,537 }
9	14	6	80	1800	1,522 }
10	10	5	85	1800	1,519 }
11	10	10	80	1800	1,520 }
12	7	8	85	1800	1,518 }
13	18	2	80	1900	1,543
14	14	6	80	1900	1,525

Как известно, для двухкомпонентных систем при выделении двух жидкостей и одной твердой фазы равновесие будет инвариантным, т. е. необходимо постоянство температуры и концентрации для сосуществования трех фаз в равновесии. В этом случае для конденсированной системы, согласно правилу фаз, число степеней свободы равно нулю; равновесие трех фаз изображается горизонтальной прямой линией. Для трехкомпонентных систем равновесие двух жидкостей и одной твердой фазы изображается плоскостью. Эта плоскость сосуществования трех фаз будет не горизонтальной, а наклонной ввиду того, что равновесие в тройной системе является моновариантным. По правилу фаз здесь имеется одна степень свободы, т. е. можно менять температуру, не нарушая равновесия системы.

В системе $CaO—BaO—SiO_2$ нами установлено, что плоскость сосуществования двух жидкостей (стекол) и кристобалита имеет незначительный наклон от двойной системы $CaO—SiO_2$, где температура равновесия трех фаз соответствует 1698°, в тройную, где при 11% BaO температура равна 1690°. Положение коннод в области расслаивания определялось по показателю преломления кислых стекол, закаленных от температур 1710, 1800 и 1900°. Если для двух различных образцов при одной и той же температуре показатели преломления кислых стекол равны между собой, то фигуративные точки этих образцов расположены на одной и той же конноде; то же самое характерно и для основного стекла. Меняется лишь соотношение кислого и основного стекла по правилу рычага. В табл. 1 приведены составы образцов, расположенные на восьми коннодах, и показатели светопреломления кислых стекол.

В области расслаивания определялись критические температуры расслаивания, т. е. температуры, выше которых образуется одно стекло. Значения критических температур расслаивания для различных составов приведены в табл. 2.

В результате проведенного исследования построена схематическая пространственная модель области расслаивания (фиг. 3), где по одной оси отложена температура в градусах Цельсия, а по двум другим — химический состав в весовых процентах. Модель имеет вид купола,

в основании которого лежит плоскость сосуществования двух жидкостей (стекол) и одной кристаллической фазы, а вершиной является критическая температура расслаивания в двойной системе CaO—SiO_2 (K). Положение точки K' на бинодальной кривой установлено по правилу Алексеева [7]. Координаты этой точки соответствуют 5% CaO, 11% BaO и 84% SiO_2 и температуре 1690°.

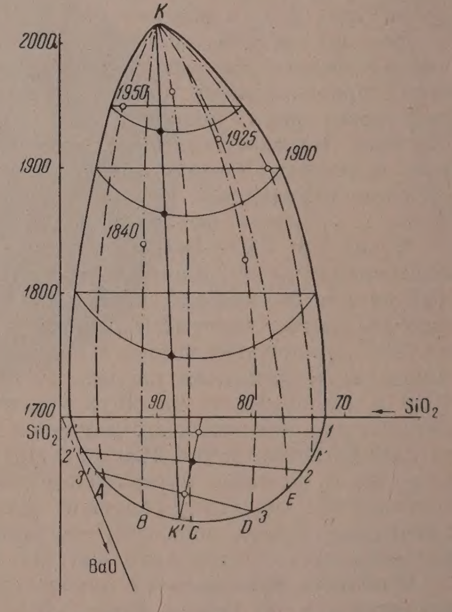
Таблица 2

Значение критических температур расслаивания

№ по пор.	Состав образцов в вес. %			Критическая температура расслаивания в °С
	CaO	BaO	SiO_2	
1	10	—	90	2110*
2	5	5	90	1950
3	5	10	85	1840
4	10	5	85	1965
5	15	5	80	1925
6	20	5	75	1900
7	15	10	75	1825

* По данным Я. И. Ольшанского [5].

Как следует из работы Есина [8], причина образования области расслаивания заключается в различии энергии взаимодействия ионов в силикатных расплавах. Эта энергия взаимодействия зависит от радиуса и заряда катиона металла, а также от электронного строения ионов. Если при растворении MeO в SiO_2 силы взаимодействия катиона с O^{2-} слабее сил взаимодействия Si^{4+} с O^{2-}, то все ионы кислорода от MeO перейдут к SiO_2 и расслаивания не произойдет. Это явление можно наблюдать при меньшем, чем у O^{2-}, заряде катиона (Li^+ — 0,78 Å; Na^+ — 0,98Å; K^+ — 1,33Å) и большем радиусе (Pb^+—1,82Å). Расслаивание также не наблюдается в силикатах бериллия (Be^{2+}— 0,34 Å), алюминия (Al^{3+} — 0,57Å), бора (B^{3+} — 0,24Å), вследствие близости сил взаимодействия этих элементов и кремния с кислородом. В этом случае SiO_2 и MeO могут взаимно заменять друг друга и образовывать с кислородом общие группы. При сильном взаимодействии катиона с кислородом, как это наблюдается в силикатах, Mg(Mg^{2+}—0,78Å), Fe(Fe^{2+}—0,83Å), Zn(Zn^{2+} — 0,83Å), Mn(Mn^{2+} — 0,91Å), Co(Co^{2+} — 0,78Å), Ni(Ni^{2+}— 0,78Å), Ca(Ca^{2+}— 1,06Å), Sr(Sr^{2+} — 1,27Å), только небольшая часть ионов кислорода переходит к SiO_2; основная же часть его окружает катион, образуя сиботаксические группы разного состава (близкие MeO и SiO_2); при этом жидкость становится микрогетерогенной и расслаивается.



Фиг. 3. Пространственная модель области расслаивания в системе CaO — BaO — SiO_2

Как указано выше, в двойной системе CaO—SiO_2 область расслаивания имеет широкие пределы распространения. В зависимости от природы катиона вводимого третьего компонента эта область в тройной системе может либо незначительно расширяться, либо иметь довольно широкие пределы распространения. Так, «слабые» катионы щелочных металлов, катионы, имеющие большие ионные радиусы (Pb), а также малые многовалентные катионы (Be, Al, B) способствуют незначительному расширению границ рассла-

ивания в тройной системе MeO—CaO—SiO_2. Значительное расширение области расслаивания в системе CaO—SiO_2 наблюдается при введении «сильных» катионов (Mg, Fe, Zn и т. д.) с ионным радиусом, несколько меньшим ионного радиуса O^{2-} (O^{2-}—1,32Å). В таких тройных системах

Таблица 3

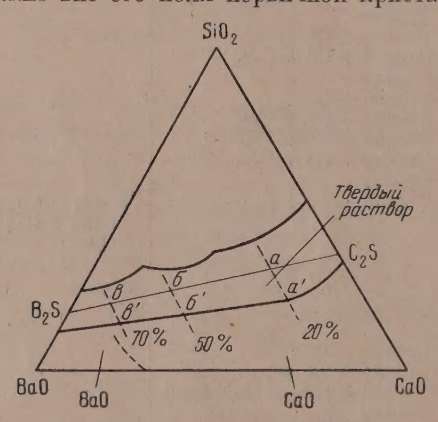
Результаты определения кристаллических фаз в закаленных образцах вблизи поля $3CaO \cdot 2SiO_2$

№ образца	Состав образцов в вес. %			Температура в °C	Время выдержки в минутах	Фазы	Примечание
	CaO	BaO	SiO_2				
						Поле $CaO \cdot SiO_2$	
205	47	10	43	1480	10	Стекло	
				1470	10	Стекло + CS	
				1450	10	Стекло + CS + C_3S_2	
204	47	13	42	1440	10	Стекло	
				1420	10	Стекло + CS	
				1380	10	Стекло + CS + C_3S_2	
206	48	10	42	1450	10	Стекло	
				1445	10	Стекло + CS	
				1440	10	Стекло + CS + C_3S_2	
48	40	20	40	1400	10	Стекло	
				1350	10	Стекло + CS	
				1320	10	Стекло + CS + C_3S_2	
263	41	20	39	1400	15	Стекло	
				1390	15	Стекло + CS + C_3S_2	
163	32	32	36	1305	20	Стекло	
				1290	20	Стекло + CS + C_3S_2	Лежит на границе с полем C_3S_2
						Поле твердого раствора	
56	50	10	40	1600	10	Стекло	
				1580	10	Стекло + тв. р-р	
				1400	10	Стекло + C_3S_2 + CS (мало)	
197	42	20	38	1420	10	Стекло	
				1390	15	Стекло + тв. р-р	
				1385	15	Стекло + тв. р-р + C_3S_2	
				1375	20	Стекло + C_3S_2	
				1360	20	Стекло + C_3S_2 + CS	
162	37	27	36	1420	10	Стекло	
				1400	10	Стекло + тв. р-р	
				1320	60	Стекло + тв. р-р + C_3S_2	
				1300	60	Стекло + C_3S_2 + CS (мало)	
213	33	32	35	1360	15	Стекло	
				1340	15	Стекло + тв. р-р	
				1300	60	Стекло + тв. р-р	
				1280	15	Стекло + тв. р-р + C_3S_2	
18	35	30	35	1440	10	Стекло	
				1400	10	Стекло + тв. р-р	
				1310	10	Стекло + тв. р-р	
				1280	10	Стекло + тв. р-р + C_3S_2	
155	45	15	40	1430	10	Стекло	Лежит в поле C_3S_2
				1400	10	Стекло + C_3S_2	
				1380	10	Стекло + C_3S_2 + CS	

MeO—CaO—SiO_2 область расслаивания, как показано Грейгом [4], непрерывно простирается от одной стороны треугольника CaO—SiO_2 к другой стороне—MeO—SiO_2. Особое положение занимает ион Ba(Ba^{2+}—1,43Å).

Являясь сильным ионом, он имеет ионный радиус меньше ионного радиуса Pb, но больше ионных радиусов вышеуказанных двухвалентных катионов. Поэтому силы взаимодействия с кислородом у Ba^{2+} будут сильнее, чем у Pb^{2+}, но слабее, чем у Ca^{2+}, Mg^{2+} или Sr^{2+}. И если в двойной системе $PbO—SiO_2$ области расслаивания не образуется, а в системах $CaO—SiO_2$, $MgO—SiO_2$ имеется значительная область расслаивания, то в системе $BaO—SiO_2$ отмечается только тенденция к расслаиванию. Явно выраженных микрогетерогенных областей не возникает. Наше исследование показало, что при введении BaO в систему $CaO—SiO_2$ образуется значительная область расслаивания; однако эта область, выделенная на фиг. 1 бинодальной кривой, не доходит до стороны треугольника $BaO—SiO_2$, как это характерно при добавке, например MgO, где область расслаивания непрерывно простирается от одной стороны треугольника — $CaO—SiO_2$ к другой стороне — $MgO—SiO_2$.

Область $3CaO \cdot 2SiO_2$. Трехкальциевый дисиликат плавится при 1475° с разложением на ортосиликат кальция и жидкость. В двойной системе $CaO—SiO_2$ линия ликвидуса трехкальциевого дисиликата занимает всего 1% — от 54,5 до 55,5% CaO. В присутствии окиси бария $3CaO \cdot 2SiO_2$ плавится с разложением на твердый раствор ортосиликатов кальция и бария и жидкость. Поэтому фигуративная точка состава $3CaO \cdot 2SiO_2$ лежит вне его поля первичной кристаллизации. Поле $3CaO \cdot 2SiO_2$ занимает на тройной диаграмме очень узкую полосу, вытянутую почти до центра треугольника; оно граничит с полями метасиликата кальция и твердых растворов. Несмотря на очень малый размер поля по ширине, его положение оказалось возможным определить довольно точно. В табл. 3 содержатся результаты определения кристаллизации составов, расположенных вблизи поля $3CaO \cdot 2SiO_2$.



Фиг. 5. Положение разрезов для изучения области твердых растворов в тройной системе $CaO — BaO — SiO_2$

В образцах из поля метасиликата кальция вторичная фаза представлена трехкальциевым дисиликатом и ни в одной пробе не обнаружен твердый раствор. Если же кристаллизуется состав из поля твердого раствора, то выделившиеся сначала зерна твердого раствора исчезают при понижении температуры и возникает трехкальциевый дисиликат. Указанный ход кристаллизации можно видеть на микрофотографиях фиг. 4, на которых показаны кристаллические фазы, полученные закалкой проб одного и того же состава: CaO—42%, BaO—20% и SiO_2—38%; фигуративная точка этого состава лежит в поле твердых растворов.

Поля твердых растворов ортосиликатов, окиси кальция и окиси бария

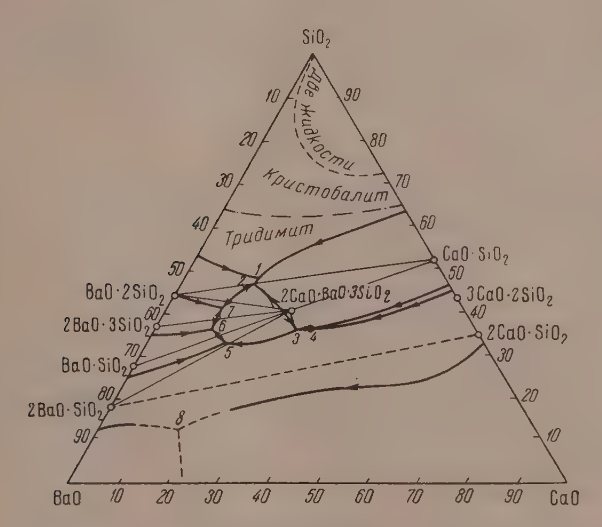
Границы между полями твердых растворов и соединений $BaO \cdot SiO_2$, $2CaO \cdot BaO \cdot 2SiO_2$ и $3CaO \cdot 2SiO_2$ устанавливались методом закалки. Для изучения остальных участков рассматриваемых областей применялись методы выращивания кристаллов и определения температуры начала кристаллизации и плавления, изложенные выше. На фиг. 5 приведено положение трех изученных разрезов с постоянным содержанием окиси бария в 20, 50 и 70%. Наклон полученных кривых плавкости согласуется

с данными микроскопического анализа по определению первичных фаз. Точки максимумов *а*, *б*, *в* лежат на соединительной линии компонентов твердого раствора; точки минимумов *а'*, *б'*, *в'* расположены на границе между полями твердых растворов и окиси кальция.

На микрофотографии фиг. 6, *а* можно видеть твердый раствор, образующий крупные зерна неправильной формы. Окись кальция, фиг. 6,*б*, представлена небольшими, преимущественно круглыми зернами, иногда образующими сростки. Под влиянием кратковременного травления парами воды зерна окиси кальция приобретают желтоватые и синеватые оттенки. Наконец, окись бария (фиг. 6, *в*) не дает правильных кристаллов, образуя сплошные сероватые образования, вероятно, вследствие чрезвычайно быстрой гидратации.

Тройная диаграмма CaO — BaO — SiO_2

Изучение полей устойчивости кристаллических фаз, кроме тех, о которых говорилось выше, проводилось обычным методом закалки. Диаграмма состояния системы CaO—BaO—SiO_2 с нанесенными изотер-



Фиг. 7. Фазовые треугольники на диаграмме состояния системы CaO — BaO — SiO_2. $BaO \cdot 2SiO_2$ — SiO_2 — $CaO \cdot SiO_2$; $BaO \cdot 2SiO_2$ — $CaO \cdot SiO_2$ — $2CaO \cdot BaO \cdot 3SiO_2$; $2BaO \cdot 3SiO_2$—$BaO \cdot 2SiO_2$—$2CaO \cdot BaO \cdot 3SiO_2$;$BaO \cdot SiO_2$;—$2BaO \cdot 3SiO_2 \cdot 2CaO \cdot BaO \cdot 3SiO_2$; BaO — SiO_2 — $2BaO \cdot SiO_2$ — $2CaO \cdot BaO \cdot 3SiO_2$

мами представлена на фиг. 1. Диаграмма состоит из 12 полей устойчивости следующих фаз: I — области расслаивания; II — кристобалита; III — тридимита; IV — метасиликата кальция ($CaO \cdot SiO_2$); V — трехкальциевого дисиликата ($3CaO \cdot 2SiO_2$); VI — твердых растворов ортосиликатов бария и кальция; VII — окиси кальция (CaO); VIII — окиси бария (BaO); IX — метасиликата бария ($BaO \cdot SiO_2$); X — твердых растворов $2BaO \cdot 3SiO_2$— $BaO \cdot 2SiO_2$; XI — дисиликата бария ($BaO \cdot 2SiO_2$) и XII — тройного соединения ($2CaO \cdot BaO \cdot SiO_2$). В системе установлено 8 инвариантных точек, из которых 6 являются эвтектическими и 2 — реакционными. В табл. 4 представлены составы и температуры инвариантных точек. Деление диаграммы на фазовые треугольники представлено на

фиг. 7. Ход кристаллизации в пределах каждого из этих треугольников может быть установлен известными приемами.

Таблица 4

Инвариантные точки системы $CaO—BaO—SiO_2$

Точки	Фазы	Процесс	Состав в вес. %			Температура в °C
			CaO	BaO	SiO_2	
1	$BaO \cdot 2SiO_2 + CaO \cdot SiO_2 + SiO_2$ + жидкость	Эвтектика	14,5	38,0	47,5	1150
2	$BaO \cdot 2SiO_2 + CaO \cdot SiO_2 + 2CaO \cdot BaO \cdot 3SiO_2$ + жидк.	»	14,0	39,5	46,5	1190
3	$2CaO \cdot BaO \cdot 3SiO_2 + CaO \cdot SiO_2$ + тв. раств. + жидк.	Реакция	29,5	34,5	36,0	1300
4	$CaO \cdot SiO_2 + 3CaO \cdot 2SiO_2$ + тв. раств. + жидк.	»	31,0	33,0	36,0	1310
5	$BaO \cdot SiO_2 + 2CaO \cdot BaO \cdot 3SiO_2$ + тв. раств. + жидк.	Эвтектика	15,5	51,5	33,0	1255
6	$2BaO \cdot 3SiO_2 + 2CaO \cdot BaO \cdot 3SiO_2 + BaO \cdot SiO_2$ + жидк.	»	11,5	52,5	36,0	1235
7	$BaO \cdot 2SiO_2 + 2CaO \cdot BaO \cdot 3SiO_2 + 2BaO \cdot 3SiO_2$ + жидк.	»	11,0	48,0	41,0	1210
8	Тв. раств. + BaO + CaO + жидк.	»	15,0	72,0	13,0	—

ВЫВОДЫ

1. В результате изучения трехкомпонентной системы $BaO—CaO—SiO_2$ построена диаграмма состояния.

2. Диаграмма состоит из двенадцати полей устойчивости различных фаз.

3. Определены составы и температура инвариантных точек.

4. Установлены границы распространения и температуры ликвидуса поля твердых растворов ортосиликатов.

5. Установлены границы области расслаивания, ее верхняя критическая точка и температура сосуществования кристаллической фазы (SiO_2) и двух жидкостей.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
28. X. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Торопов и П. Ф. Коновалов, ДАН 20, № 9, 663 (1938).
2. Д. А. Ранкин и Ф. Е. Райт, Тройная система $CaO — Al_2O_3 — SiO_2$, Изд. силикатной ассоциации, Л., 1935.
3. P. Eskola, J. Am. Sci. 5 (4), 353 (1922).
4. Дж. Грейг, Классические работы по физико-химии силикатов, ОНТИ, Химтеорет, Л., 1937.
5. Я. И. Ольшанский, ДАН 76, № 1, 93 (1951).
6. Н. А. Торопов, Ф. Я. Галахов и И. А. Бондарь, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 753.
7. Б. Я. Аносов и С. А. Погодин, Основные начала физико-химического анализа, Изд. АН СССР, М., 1947.
8. О. А. Есин, Труды второй Всесоюзной конференции по теоретической и прикладной электрохимии, Изд. АН Укр. ССР, Киев, 1949, 215.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 6

А. Ф. КАПУСТИНСКИЙ и И. И. ЛИПИЛИНА

ПЛОТНОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ И КАЖУЩИЕСЯ МОЛАЛЬНЫЕ ОБЪЕМЫ НИТРАТА УРАНИЛА

Плотность водных растворов нитрата уранила неоднократно служила предметом исследования. Васильев [1] исследовал 18 различных составов раствора нитрата уранила в интервале концентраций от 2,8 до 54,8 вес. % при 17°. Данные остальных авторов относятся к весьма ограниченному числу исследованных растворов разного состава. Так, в работе Бромера [2] изучены два состава при 19°. Грант, Дарх, Бауден и Джонс [3] исследовали шесть составов в интервале 5—25%; эта работа отличается от других в том отношении, что плотность растворов определена в широком интервале температур (от 0 до 100°, через 5—20°). Семь разбавленных растворов (от 0,4 до 3,8%) изучил Гомец [4] при температуре 25°. Несколько определений плотности растворов нитрата уранила приводятся Конинком [5], но эти данные обесцениваются тем, что Конинк не указывает формулы соли и принимаемого им в расчетах атомного веса урана, между тем как Васильев отметил [6], что в некоторых работах Конинк неправильно полагал атомный вес урана равным 120. Данные, полученные Германом [7], недостаточно точны: уже третий десятичный знак найден путем графической интерполяции.

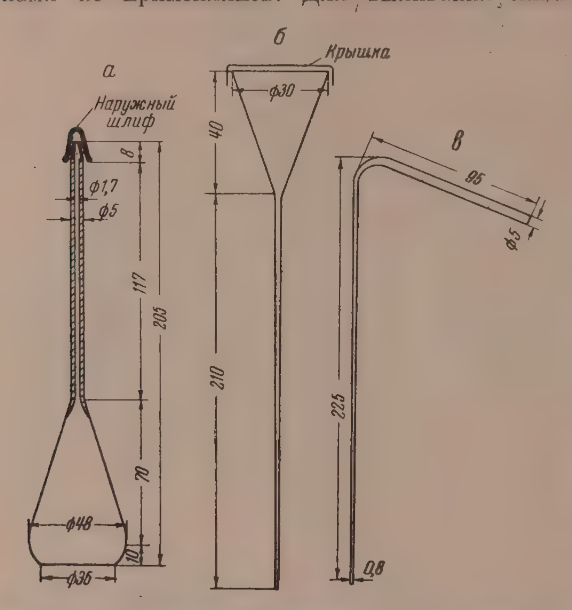
Хотя растворы нитрата уранила исследовались, как видим, многими химиками, до настоящего времени не существует ни одной работы, в которой плотности этих растворов были бы изучены в возможно более широком диапазоне концентраций при стандартной температуре (25°), с точностью, обеспечивающей возможность вычисления парциальных молальных величин, т. е. порядка 0,01%. Для восполнения этого пробела мы и предприняли настоящую работу, позволившую нам, в конечном итоге, установить кажущийся молальный объем иона уранила в водной среде.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Плотность растворов определялась нами пикнометрическим методом. Был использован пикнометр такого типа, который употребляется в одном из наиболее точных методов определения плотности растворов — методе кварцевых пикнометров-двойников [8], но работа велась с одним таким пикнометром. Это значительно упростило и ускорило измерения, между тем точность определения плотности растворов осталась достаточно высокой.

Пикнометр из прозрачного плавленого кварца (фиг. 1, *а*) имел объем 38 *мл*; вес 23 *г*; внутренний диаметр капилляра составлял 1,7 *мм*. Пикнометр закрывался хорошо пришлифованной кварцевой крышкой. Шейка пикнометра с одной стороны, с которой производились измерения, сделана плоской для устранения ошибки, которую может вносить лучепреломление. Наполнение пикнометра водой или раствором производилось при помощи воронки с капиллярным концом, изображенной на фиг. 1, *б*; перед наполнением пикнометр хорошо высушивался в течение 48 *ч* при 130°. Наполнение происходит хотя и медленно (15—20 *мин*),

но без затруднений; воздух спокойно удаляется через капиллярное горло пикнометра. Поэтому дополнительные устройства, например наполнение в вакууме или же создание избыточного давления над воронкой, нами не применялись. Для выливания жидкости из пикнометра мы пользовались изогнутой стеклянной трубкой, один конец которой был оттянут в капилляр (фиг. 1, *в*). Жидкость выливалась через капиллярное горло пикнометра, а воздух входил в это время в пикнометр через капиллярную трубку. Пикнометр имел на горлышке одну горизонтальную черту-отметку.



Фиг. 1. *а* — кварцевый пикнометр; *б* — воронка для наполнения; *в* — приспособление для выливания раствора (размеры указаны в миллиметрах)

Градуирование пикнометра, т. е. определение объема пикнометра при наполнении его до уровня, лежащего в пределах ±3 *см* от черты, сделанной на шейке пикнометра, производилось по воде. При градуировании пикнометр наполнялся водой до некоторого уровня и погружался в термостат, где выдерживался до тех пор, пока не переставал изменяться уровень мениска в капиллярной шейке пикнометра. Расстояние от мениска жидкости в пикнометре до отметки на шейке пикнометра определялось при помощи катетометра Фуосса с точностью до 0,01 *мм*. Обычно тепловое равновесие достигалось через 20—30 *мин* после погружения пикнометра в термостат. Когда положение мениска достигало постоянного значения, производился отсчет, пикнометр закрывался крышкой, вынимался из термостата, осушался фильтровальной бумагой, выдерживался до принятия температуры весов и взвешивался на аналитических весах с точностью до единицы в пятом десятичном знаке. Поправка на взвешивание в воздухе производилась по формуле:

$$d = d' + 0{,}0012\,(1 - d'),$$

где d' — плотность без поправки на приведение взвешивания к пустоте. При вычислении объема воды в пикнометре плотность воды при 25° принималась равной 0,99707 [9]. Результаты градуирования пикнометра приведены в табл. 1.

При определении плотности раствора пикнометр после наполнения погружался в термостат. Когда устанавливалось тепловое равновесие и мениск переставал перемещаться в капилляре, по катетометру определялось расстояние от уровня раствора в капилляре до черты на пикнометре. Объем раствора находился интерполированием между объемами, соответствующими двум ближайшим градуировочным уровням, причем полагалось, что в этом интервале сечение капилляра пикнометра остается постоянным.

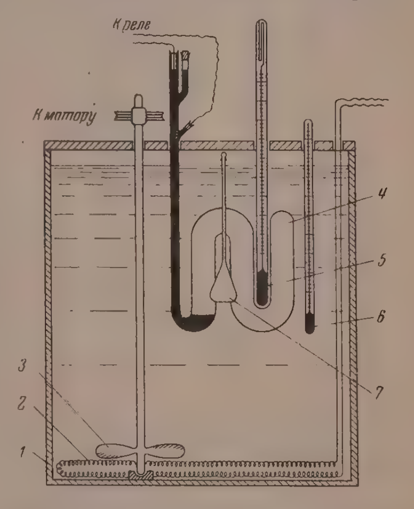
Таблица 1

Градуирование пикнометра при 25°

Опыты	Расстояние от мениска до черты в *мм*	Вес в *г*			Объем воды в пикнометре в *мл*
		сухого пикнометра	пикнометра с водой	воды в пикнометре	
1	—27,88	23,34245	61,40551	38,06306	38,17491
2	—12,69	23,34245	61,43913	38,09668	38,20863
3	— 0,52	23,34245	61,47011	38,12766	38,23970
4	+ 3,72	23,34245	61,47434	38,13189	38,24394
5	+11,26	23,34245	61,48926	38,14681	38,25890
6	+24,15	23,34245	61,51885	38,17640	38,28858

По окончании опыта раствор выливался из пикнометра; пикнометр ополаскивался 2—3 раза разбавленной (1 : 1) азотной кислотой, затем 10 раз горячей водой, после чего он сушился двое суток в шкафу при 130°. Так же тщательно мылись и сушились воронка и капиллярная трубка для выливания раствора.

Схема термостата для определения удельного веса растворов представлена на фиг. 2. Металлический термостат *1* имеет размеры 430 × 430 × × 240 *мм*, объем его составляет примерно 45 *л*. Две боковые стенки термостата изготовлены из плоского стекла: это позволяет вести наблюдения за приборами, помещенными внутри термостата. Электронагревателем *2* служит бифилярно натянутая на стеклянную рамку нихромовая проволока. Сильная пропеллерная мешалка *3* и специально изготовленный ртутно-толуоловый терморегулятор *4* большого размера позволяют поддерживать температуру опыта с точностью ±0,002°. Все определения проводились при 25°. Контроль за температурой осуществлялся при помощи термометра Бекмана *5*, уровень ртути в котором был установлен по паспортизованному ртутному термометру *6*. Пикнометр *7*, закрепленный в лапке, погружался в воду термостата почти до пробки. Иногда пикнометр во время опыта покрывался снаружи мелкими пузырьками воздуха; пузырьки мешали вести отсчеты и затрудняли установление теплового равновесия, поэтому они немедленно удалялись с пикнометра тоненькой стеклянной палочкой с надетой на ее конец резиновой трубкой; палочка во время опыта была погружена в термостат и имела температуру 25°. Отсчеты температуры по термометру Бекмана производились при помощи катетометра в предварительный период, т. е. при выдержке пикнометра в термостате, через 30 *сек*, а в основной период, когда шло наблюдение над мениском, — через 2—3 *мин*. Перед каждым отсчетом уровня мениска температура термостата контролировалась по термометру Бекмана. Отсчеты высоты мениска и определение положения черты — отметки на пикнометре — производились через 2 *мин* в течение 30—40 *мин* с точностью до ± 0,01 *мм*. Точность определения плотности растворов составляла 0,001%.



Фиг. 2. Схема термостата для определения плотности растворов

Нитрат уранила был получен путем растворения UO_3 (х. ч.) в химически чистой дополнительно перегнанной азотной кислоте. Образующаяся соль три раза перекристаллизовывалась из воды; при последней перекристаллизации бралась средняя треть кристаллов [10]. Эта соль растворялась в воде, причем получался самый концентрированный из всех изучаемых раствор, содержащий 52,36% $UO_2(NO_3)_2$. При приготовлении разбавленных растворов добавляемая вода и исходный раствор взвешивались, и концентрация приготовленного таким образом раствора определялась расчетом. Кроме того, для ряда растворов делалось еще по два параллельных весовых анализа на уран путем выпаривания взвешенного количества раствора в платиновом тигле и прокаливания остатка до U_3O_8 при 870—890° (анализированные растворы отмечены в табл. 2 звездочкой). Точность анализа составляла 0,01%.

Таблица 2

Плотность, удельный объем и кажущийся молальный объем водных растворов нитрата уранила при 25°

Опыты	Концентрация		Плотность d_4^{25} в г/мл	Удельный объем V_4^{25} в мл/г	Кажущийся молальный объем φ_V в мл/мол	$\sqrt{m}$
	в вес. % p	молальная m				
1*	0,735	0,01871	1,00316	0,99685	67,35	0,137
2*	1,520	0,03916	1,00978	0,99031	67,78	0,195
3*	2,316	0,06016	1,01670	0,98357	65,65	0,245
4*	3,466	0,09111	1,02656	0,97413	67,67	0,302
5	5,880	0,15853	1,04811	0,95410	67,92	0,398
6*	9,020	0,25158	1,07739	0,92817	68,58	0,502
7*	12,05	0,34766	1,10736	0,90305	68,56	0,590
8	15,20	0,45484	1,14002	0,87718	69,19	0,674
9*	18,63	0,58098	1,17739	0,84934	70,33	0,762
10*	21,99	0,71529	1,21751	0,82135	69,81	0,846
11*	24,92	0,84223	1,25370	0,79764	70,58	0,918
12	27,75	0,97462	1,29067	0,77479	71,24	0,987
13	30,57	1,1172	1,33016	0,75179	71,47	1,057
14	33,53	1,2800	1,37430	0,72764	71,67	1,131
15	36,58	1,4636	1,42221	0,70313	72,25	1,210
16	39,19	1,6353	1,46609	0,68209	72,60	1,279
17	43,42	1,9473	1,54389	0,64771	72,83	1,396
18	46,37	2,1931	1,60237	0,62408	73,19	1,481
19	49,38	2,4753	1,66453	0,60077	74,28	1,574
20*	52,36	2,7889	1,73082	0,57776	75,23	1,670

* Концентрация раствора определялась химическим анализом и расчетом (по весу исходного раствора и добавленной воды).

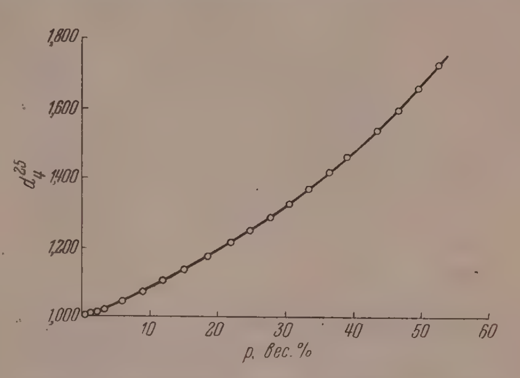
Приготовление растворов, препаративная и аналитическая части работы проводились на воде, трижды перегнанной в кварцевом приборе, все части которого были соединены при помощи шлифов. Электропроводность очищенной воды составляла $8 \cdot 10^{-7}$—$1 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1}$ $см^{-1}$.

Полученные результаты определения плотности d_4^{25} водных растворов нитрата уранила представлены в табл. 2. В этой же таблице помещены результаты вычисления V_4^{25}, т. е. удельного объема раствора при 25°, отнесенного к удельному объему воды при 4°, и кажущегося молального объема φ_V, найденного по формуле:

$$\varphi_V = \frac{V_4^{25}(mM + 1000) - (1000/d_0)}{m}, \quad (1)$$

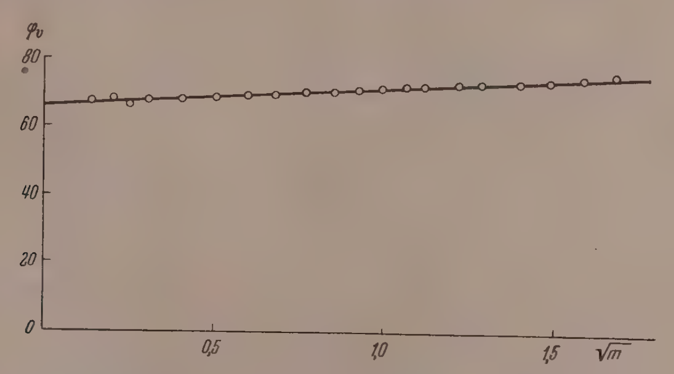
где m — молальная концентрация раствора; M — молекулярный вес соли (394,086); d_0 — плотность воды при 25° (0,99707).

На фиг. 3 экспериментальные данные представлены графически в зависимости от концентрации растворов, выраженной в весовых процентах безводной соли. В последнем столбце табл. 2 дано значение $\sqrt{m}$, и на фиг. 4 представлена зависимость $\varphi_V(\sqrt{m})$ для водных растворов нитрата уранила. Из фиг. 4 видно, что эта зависимость линейная.



Фиг. 3. Плотность водных растворов нитрата уранила при 25°

Как уже отмечалось, в литературе имеются данные о плотности водных растворов нитрата уранила. Для того чтобы сделать возможным сравнение наших данных с литературными, мы произвели обработку литературных данных, заключающуюся в следующем. Так как концентрация растворов выражена по-разному у разных авторов, мы произвели пересчет концентрации: во всех случаях определена молальность раствора и весовой процент, т. е. количество граммов безводной соли в 100 г раствора. Затем по данным о плотности вычислялись удельные объемы растворов, а отсюда — кажущийся молальный объем соли в растворе (φ_V). Результаты вычислений даны в табл. 3, 4, 5 и 6.

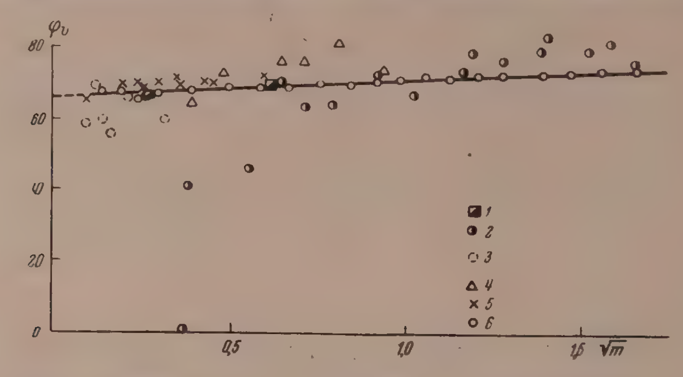


Фиг. 4. Зависимость $\varphi_V(\sqrt{m})$ для водных растворов нитрата уранила при 25°

На фиг. 5 представлена графически зависимость φ_V ($\sqrt{m}$) для водных растворов по данным настоящего исследования, по нашим данным, полученным ранее [11], и по данным разных авторов. Заметим, что при вычислении плотности водных растворов нитрата уранила в нашем предварительном сообщении несколько лет тому назад [11] была допущена арифметическая ошибка. В табл. 7 представлены окончательно исправленные данные.

Из фиг. 5 видно, что во всех предыдущих исследованиях, за исключением исследования Васильева, каждый автор изучал растворы в сравнительно небольшом интервале концентраций. Рассматривая данные каждого автора в отдельности, можно сказать следующее: данные Гомеца [4] относятся к 25°; они охватывают небольшой интервал концентраций в об-

ласти крайних разбавлений (от $m = 0{,}01$ до $m = 0{,}10$) и, как видно из фиг. 5, не могут быть использованы для вычисления φ_V, как потому, что охватывают малый интервал концентраций, так и из-за слишком большого



Фиг. 5. Зависимость $\varphi_V(\sqrt{m})$ для водных растворов нитрата уранила по нашим данным и по обработанным нами литературным данным: *1* — Бромер [2]; *2* — Васильев [1]; *3* — Гомец [4]; *4* — Грант, Дарх, Бауден, Джонс [3]; *5* — наши предварительные данные; *6* — наши окончательные данные

разброса точек. Данные Гранта, Дарха, Баудена и Джонса охватывают более концентрированные растворы, чем данные Гомеца, а именно от $m = 0{,}15$ до $m=0{,}88$, и относятся тоже к 25°. Как видно, разброс точек и здесь

Таблица 3

Обработка данных Гомеца [4] по плотности водных растворов нитрата уранила при 25°

Опыты	Концентрация			Плотность d_4^{25} в г/мл	Удельный объем V_4^{25} в мл/г	Кажущийся молальный объем φ_V в мл/мол	$\sqrt{m}$
	в вес.%	молярная c	молальная m				
1	0,41	0,0105	0,0105	1,0006	0,99940	58,0	0,10
2	0,61	0,0155	0,0156	1,0021	0,99790	69,4	0,12
3	0,78	0,0198	0,0199	1,0037	0,99631	59,1	0,14
4	1,18	0,0302	0,0303	1,0073	0,99275	55,4	0,17
5	1,92	0,0494	0,0497	1,0133	0,98687	65,6	0,22
6	2,87	0,0743	0,0749	1,0211	0,97934	70,9	0,27
7	3,81	0,0997	0,1006	1,0304	0,97050	60,0	0,32

Таблица 4

Обработка данных Гранта, Дарха, Баудена и Джонса [3] по плотности водных растворов нитрата уранила при 25°

Опыты	Концентрация			Плотность d_4^{25} в г/мл	Удельный объем V_4^{25} в мл/г	Кажущийся молальный объем φ_V в мл/мол	$\sqrt{m}$
	в вес.% p	молярная c	молальная m				
1	5,71	0,1523	0,1543	1,0473	0,95484	65,2	0,39
2	8,40	0,2283	0,2329	1,0703	0,93432	73,5	0,48
3	14,35	0,4107	0,4253	1,1275	0,88692	76,7	0,65
4	16,49	0,4821	0,5010	1,1522	0,86790	72,5	0,71
5	20,56	0,6210	0,6567	1,1903	0,84012	83,2	0,81
6	25,78	0,8260	0,8825	1,2615	0,79271	74,2	0,94

Таблица 5

Обработка данных Бромера [2] по плотности водных растворов нитрата уранила при 19°

Опыты	Концентрация в вес. % p	Концентрация молальная m	Плотность в г/мл	Удельный объем в мл/г	Кажущийся молальный объем φ_V в мл/мол	$\sqrt{m}$
1	2,85	0,07452	1,0212	0,97924	67,86	0,27
2	12,98	0,37863	1,1161	0,89598	70,60	0,61

Таблица 6

Обработка данных Васильева по плотности водных растворов нитрата уранила при 17° [1]

Опыты	Концентрация в вес. % p	Концентрация молальная m	Удельный вес в г/мл	Удельный объем в мл/г	Кажущийся молальный объем φ_V в мл/мол	$\sqrt{m}$
1	2,80	0,07310	1,0257	0,97494	1,2	0,27
2	5,73	0,15424	1,0510	0,95147	41,26	0,39
3	10,92	0,31106	1,1035	0,90621	46,15	0,56
4	14,26	0,42203	1,1288	0,88590	71,79	0,65
5	16,96	0,51826	1,1625	0,86022	63,62	0,72
6	20,05	0,63636	1,1983	0,83452	64,21	0.80
7	25,58	0,87221	1,2599	0,79371	72,90	0,93
8	29,77	1,0756	1,3247	0,75489	66,88	1,03
9	34,88	1,3592	1,3939	0,71741	72,65	1,17
10	37,85	1,5454	1,4295	0,69954	79,35	1,24
11	39,73	1,6727	1,4669	0,68171	76,61	1,29
12	43,11	1,9229	1,5204	0,65772	79,67	1,39
13	44,02	1,9954	1,5275	0,65466	83,45	1,41
14	47,94	2,3367	1,6155	0,61900	79,63	1,53
15	49,92	2,5294	1,6506	0,60584	81,76	1,59
16	52,04	2,7534	1,7118	0,58418	78,13	1,66
17	53,91	2,96805	1,7480	0,57208	80,28	1,72
18	54,77	3,07227	1,7536	0,57026	83,90	1,75

Таблица 7

Плотность, удельный объем и кажущийся молальный объем водных растворов нитрата уранила при 25° [11]

Опыты	Концентрация в вес. % p	Концентрация молальная m	Плотность, d_4^{25} в г/мл	Удельный объем V_4^{25} в мл/г	Кажущийся молальный объем φ_V в мл/мол	$\sqrt{m}$
1	0,42	0,01058	1,00055	0,99945	63,70	0,10
2	0,42	0,01067	1,00063	0,99937	66,78	0,10
3	1,57	0,04049	1,01014	0,98996	69,55	0.20
4	2,46	0,06408	1,01769	0,98262	70,13	0,25
5	2,71	0,07060	1,01988	0,98051	68,70	0,26
6	3,46	0,09097	1,02626	0,97441	70,38	0,30
7	4,53	0,12043	1,03550	0,96572	71,52	0,35
8	4,97	0,13270	1,03954	0,96196	70,28	0,36
9	7,16	0,19565	1,05940	0,94393	70,38	0,44
10	7,34	0,20103	1,06123	0,94230	69,70	0,45
11	12,38	0,35842	1,10934	0,90144	72,06	0,60
12	12,38	0,35842	1,10948	0,90132	71,68	0,60

слишком велик. Данные Бромера крайне ограниченны: всего два измерения при 19°. Данные Васильева охватывают широкий интервал концентраций, но, как видно, точки не ложатся на прямую, что, повидимому, объясняется недостаточно высокой точностью измерений в области разбавленных растворов.

Наши данные, как видно из фиг. 4 и 5, охватывая интервал концентраций от почти насыщенных растворов до крайних разбавлений, с измерением через узкие промежутки концентраций, ложатся вполне удовлетворительно на прямую линию, а потому могут служить основой для определения величины φ, отвечающей бесконечному разбавлению, а именно $\varphi^{\circ}_{V_{UO_2(NO_3)_2}}$. Мы провели экстраполяцию, считая, что точки легли на прямую линию и что экспериментальные данные могут быть выражены уравнением:

$$\varphi_V = \varphi^{\circ}_V + S_V\sqrt{m}, \tag{2}$$

где S_V — коэффициент пропорциональности (наклон прямой). Коэффициенты в уравнении (2), φ° и S_V, найдены по методу наименьших квадратов. Как известно, при этом способе сумма квадратов разностей между вычисленными и наблюдаемыми значениями φ_V является наименьшей.

φ° и S_V определены по формулам:

$$\varphi^{\circ}_V = \frac{\Sigma m \Sigma \varphi_V - \Sigma(\sqrt{m})\,\Sigma(\varphi_V\sqrt{m})}{n\Sigma m - [\Sigma(\sqrt{m})]^2}, \tag{3}$$

$$S_V = \frac{n\Sigma(\varphi_V\sqrt{m}) - \Sigma(\sqrt{m})\Sigma\varphi_V}{n\Sigma m - [\Sigma(\sqrt{m})]^2}. \tag{4}$$

В результате экстраполяции было получено следующее значение кажущегося молального объема нитрата уранила в водном растворе:

$$\varphi^{\circ}_{V_{UO_2(NO_3)_2}} = 65{,}9 \text{ мл/мол.}$$

Для наклона прямой S_V получаем значение: $S_V = 5{,}23$.

Уравнение, связывающее кажущийся молальный объем с молальной концентрацией, будет иметь вид:

$$\varphi_{V_{UO_2(NO_3)_2}} = 65{,}9 + 5{,}23\sqrt{m}. \tag{5}$$

По найденному значению φ°_V для $UO_2(NO_3)_2$ можно произвести вычисление φ°_V для иона UO_2^{2+}. В системе Фаянса и Джонсона [12] $\varphi^{\circ}_{V_{NO_3^-}} = 29{,}4$, тогда:

$$\varphi^{\circ}_{V_{UO_2^{2+}}} = \varphi^{\circ}_{V_{UO_2(NO_3)_2}} - 2\varphi^{\circ}_{V_{NO_3^-}} = 65{,}9 - 58{,}8 = 7{,}1 \text{ мл/г-ион.}$$

Таким образом, кажущийся молальный объем иона уранила в бесконечно разбавленном растворе при 25° составляет 7,1 *мл/г-ион.*

ВЫВОДЫ

1. Описана методика определения плотности водных растворов при помощи одного кварцевого пикнометра с капиллярным горлом. Точность определения — 0,001%.

2. Исследована плотность водных растворов нитрата уранила в интервале концентраций от 0,7 до 52,4 вес. % с точностью 0,01%.

3. Вычислен кажущийся молальный объем нитрата уранила в водном растворе при 25°, выражающийся уравнением:

$$\varphi_{V_{UO_2(NO_3)_2}} = 65{,}9 + 5{,}23\sqrt{m}.$$

4. Вычислен кажущийся молальный объем иона уранила UO_2^{2+} в бесконечно разбавленном водном растворе при 25°. В системе Фаянса и Джонсона он равен 7,1 *мл/г-ион*.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
19. XII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Васильев, ЖРХО **43**, 1183 (1911).
2. A. Bromer, Sitzungsber. d. Akad. Wissenschaff. in Wien, Math.-nat. Klasse **110**, II-a, 943 (1901).
3. W. E. Grant, W. I. Darch, S. T. Bowden, W. J. Johnes, J. Phys. Coll. Chem. **52**, 1227 (1948).
4. L. Gómez, An. Españ. **17**, 45 (1919).
5. O. de-Coninck, C. r. **131**, 1219 (1900).
6. А. М. Васильев, ЖРХО **42**, 570 (1910).
7. F. E. Germann, J. Am. Chem. Soc. **44**, 1466 (1922).
8. А. Ф. Капустинский, Н. П. Капустинская, Изв. АН СССР, ОХН **1946**, 581.
9. J. R. Partington, An advanced treatise on physical Chemistry, v. 2, London, 1951, стр. 37.
10. L. V. Coulter, K. C. Pitzer, W. M. Latimer, J. Am. Chem. Soc. **62**, 2845 (1940).
11. А. Ф. Капустинский, И. И. Липилина, ДАН **62**, 485 (1948).
12. K. Fajans, O. Johnson, J. Am. Chem. Soc. **64**, 668 (1942); см. также А. Ф. Капустинский, С. И. Дракин и Б. М. Якушевский, ЖФХ **27**, 433 (1953); Г. Харнед и Б. Оуэн, Физическая химия растворов электролитов, ИЛ, М., 1952.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1956, № 6

М. Ф. СЕДОВА и Н. М. ЭМАНУЭЛЬ

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ ЭТАНА В ПРИСУТСТВИИ БРОМИСТОГО ВОДОРОДА

Окисление углеводородов представляет собой один из наиболее простых прямых путей получения важных продуктов промышленности тяжелого органического синтеза. Но, несмотря на очевидные преимущества использования процессов окисления для получения альдегидов, кетонов, органических кислот, спиртов, перекисей и т. п., эти процессы лишь в единичных случаях реализуются в промышленности.

Такое положение дела в значительной мере связано со все еще недостаточным развитием теоретических исследований кинетики и химизма процессов окисления углеводородов. В то же время именно на этом пути следует ожидать открытия таких особенностей окислительных процессов, которые позволят по-новому поставить и решить проблему регулируемого окисления углеводородов. Ныне вопрос о пригодности того или иного процесса окисления для технологического осуществления решается большей частью чисто эмпирически. Если изменением условий проведения реакции (температура, давление, состав исходной смеси, применение катализаторов) удается получить удовлетворительный выход целевого продукта, то вопрос считается решенным. Такой подход к решению проблемы является лишь первым приближением, и более глубокое знание механизма процессов окисления должно выдвинуть новые приемы осуществления соответствующих реакций, использующие те или иные особенности механизма.

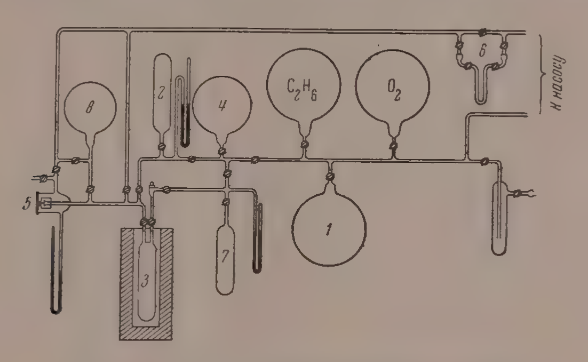
Недавно в работе одного из нас [1] был обсужден один из аспектов решения проблемы управления процессом химического превращения, основанный на использовании некоторых новых фактов, открытых при гомогенном катализе реакций окисления углеводородов [2,3]. Было замечено, что инициирующее действие добавок различных веществ (гомогенные катализаторы) во многих случаях связано лишь с начальными стадиями процессов окисления. При этом процесс окисления, инициированный добавкой катализатора или индуктора (если добавленное вещество расходуется), протекает в виде последовательности двух макроскопических стадий. При подходящих условиях эти стадии оказываются несколько сдвинутыми во времени, хотя и в этом случае вторая стадия начинает идти уже во время протекания начальной стадии. Ясно, что при наличии последовательности макроскопических стадий следует проводить процесс окисления не при строго фиксированных от начала и до конца реакции условиях, но менять эти условия при переходе от одной стадии к другой с тем, чтобы выбрать оптимальные условия для осуществления обеих стадий.

Настоящая работа поставлена с целью выяснения кинетических особенностей процессов окисления углеводородов в присутствии HBr на примере окисления этана. Химические возможности окисления углеводородов в присутствии HBr были рассмотрены в серии статей Раста [4—7]. В нашей работе предполагалось проверить степень распространенности явлений предельных выходов продуктов и существования последовательности макроскопических стадий в механизме катализа бромистым водородом,

которые были открыты в работах одного из нас с сотрудниками при окислении пропана [2, 3]. Наряду с этим должны были быть установлены отсутствующие в литературе кинетические закономерности реакции окисления этана в присутствии HBr.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование кинетики окисления этана в присутствии бромистого водорода проводилось в статической вакуумной установке (фиг. 1). Для опыта смесь этана с кислородом в эквимолекулярном соотношении, заранее составленная в колбе *1*, набиралась в перепускной сосуд *2* до необходимого давления при контроле давления по ртутному манометру. Из



Фиг. 1. Схема экспериментальной установки

перепускного сосуда смесь вбрасывалась поворотом крана в реакционный сосуд *3*, куда перед опытом вводился бромистый водород из колбы *4*. Реакционный сосуд из обыкновенного стекла диаметром 20 *мм* помещался в электропечь, температура которой измерялась термопарой. Изменение давления в реакционном сосуде контролировалось мембранным манометром *5*. Для устранения искажений в картине изменения давления в ходе процесса, вызываемых конденсацией и частичной димеризацией уксусной кислоты при комнатной температуре, перепускные коммуникации были снабжены электрообогревом, а объем мембраны сообщался с объемом реакционного сосуда только в момент измерения давления. Установка обычно откачивалась до высокого вакуума. Следует отметить, что изучаемая нами реакция оказалась мало чувствительной к степени откачки сосуда перед опытом.

Отбор проб для анализа конденсирующихся продуктов производился путем выброса смеси из реакционного сосуда в ловушку на шлифах *6*, предварительно тщательно эвакуированную и охлаждаемую. Сконденсированные в ловушке продукты подвергались анализу на содержание уксусной кислоты, бромистого водорода, брома, альдегидов и перекисей. Анализ на общую кислотность проводился алкалиметрически. В качестве индикатора применялся фенолфталеин. Содержание бромистого водорода определялось по Фольгарту. Количество уксусной кислоты определялось по разности между общей кислотностью и содержанием бромистого водорода. Анализ на альдегиды, проводимый гидроксиламиновым методом при предварительной нейтрализации пробы щелочью с индикатором бромфенолблау, не показал наличия альдегидов в смеси продуктов. Даже весьма чувствительная качественная проба на альдегиды с реактивом Шиффа не обнаружила альдегидов. Отсутствие альдегидов было констатировано и при использовании полярографического метода. При помощи полярографического метода анализа мы убедились также в отсутствии органических

перекисей. Анализ на содержание брома проводился идометрически, что было возможно ввиду отсутствия перекисей. Этот метод обнаружил очень незначительное количество брома, образующегося в основном в начале реакции, если она проводится при низких температурах (215, 205°).

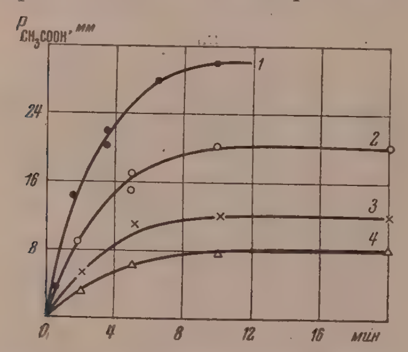
Кинетические закономерности реакции

Кинетика реакции окисления этана в присутствии HBr изучалась при температурах 205—245°, при давлениях 100—200 *мм*. При более низких температурах реакция идет слишком медленно; при более высоких протекает со взрывом в сосудах из обыкновенного стекла. Течение реакции сопровождается заметным уменьшением давления. Изменение давления довольно хорошо соответствует стехиометрическому уравнению реакции

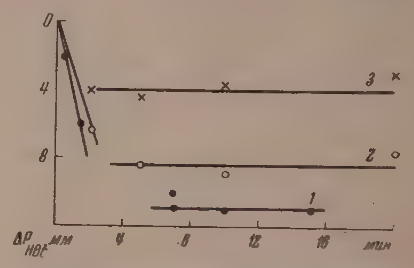
$$C_2H_6 + 1{,}5O_2 = CH_3COOH + H_2O.$$

Все данные по кинетике, которые излагаются ниже, получены при помощи методов химического анализа, приспособленных к специфике кинетики газовых реакций.

Наибольшее число опытов проведено при температуре 230°. На фиг. 2 показаны типичные для этой температуры кинетические кривые образования уксусной кислоты. В данных опытах сохранялось постоянным общее давление смеси, равное 200 *мм*, и менялось соотношение между количествами эквимолекулярной смеси этана с кислородом и HBr. Кинетическая кривая *1* (фиг. 2), снятая для смеси 80 *мм* C_2H_6, 80 *мм* O_2 и 40 *мм* HBr, принята нами за стандарт и все остальные кривые сравниваются с нею. Остальные кинетические кривые получены при уменьшенных содержаниях HBr и соответственно увеличенных количествах эквимолекулярной смеси этана с кислородом. Составы смеси, для которых получены эти кинетические кривые, указаны в подписи к фиг. 2. Эти данные подтверждают сделанный в литературе вывод об образовании уксусной кислоты в качестве главного продукта реакции окисления в присутствии HBr. Полярограммы конденсата продуктов реакции являются «пустыми» в отношении органических перекисей и альдегидов.



Фиг. 2. Кинетические кривые образования уксусной кислоты при окислении этана в присутствии разных количеств HBr при 230° и p_0 200 *мм*: *1* — 80 *мм* C_2H_6 + 80 *мм* O_2 + 40 *мм* HBr; *2* — 85 *мм* C_2H_6 + 85 *мм* O_2 + 30 *мм* HBr; *3* — 90 *мм* C_2H_6 + 90 *мм* O_2 + 20 *мм* HBr; *4* — 95 *мм* C_2H_6 + 95 *мм* O_2 + 10 *мм* HBr

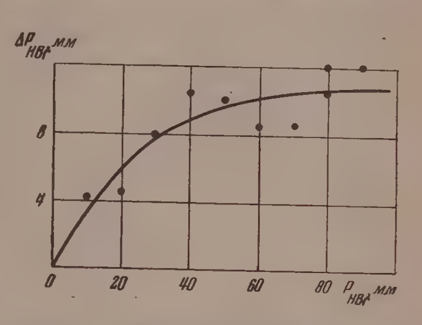


Фиг. 3. Расходование HBr в реакции окисления этана при различных содержаниях HBr в исходной смеси. Состав смеси 80 *мм* C_2H_6 + 80 *мм* O_2 с добавкой различных количеств HBr: *1* — 40 *мм*; *2* — 30 *мм* и *3* — 10 *мм*

Представляют интерес данные о расходовании HBr в ходе реакции в условиях, соответствующих фиг. 2. Эти данные представлены на фиг. 3. Подобно тому, как это отмечено в работе [8] для реакции окисления

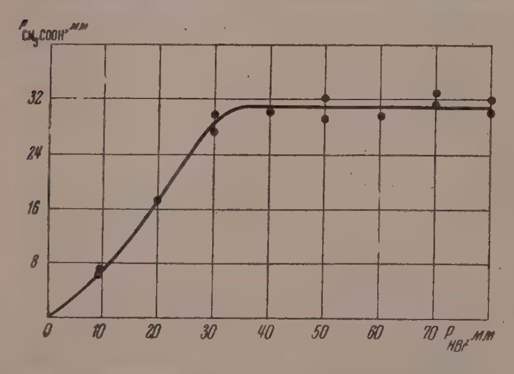
пропана, бромистый водород расходуется лишь в течение непродолжительного времени от начала реакции, а затем концентрация его устанавливается постоянной и при дальнейшем ходе процесса не меняется (кривая *3*, фиг. 2). Ввиду небольшого масштаба расходования HBr нельзя сделать вывода о кинетическом законе этого расходования и образования броморганических соединений.

Видно, что чем меньше содержание в смеси HBr, тем меньше его расходуется на образование броморганических соединений. На примере реакции образования ацетона при окислении пропана в присутствии HBr было показано, что реакция образования броморганических соединений является побочной по отношению к образованию ацетона. Само по себе образование главного продукта реакции ацетона практически не связано с затратами HBr. Ввиду полной тождественности кинетической картины и в случае окисления этана есть все основания предполагать, что образование уксусной кислоты также не требует затрат HBr и бромистый водород расходуется в побочной реакции образования броморганических соединений.



Фиг. 4. Расходование HBr при разных содержаниях катализатора в исходной смеси

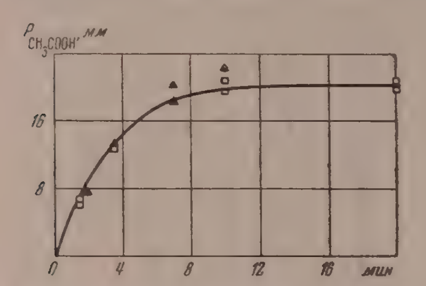
Важно заметить, что при дальнейшем увеличении содержания HBr расход его не увеличивается (фиг. 4). Такие опыты были проведены при 230°. Во всех опытах бралось одно и то же количество эквимолекулярной смеси этана с кислородом (80 *мм* C_2H_6 + 80 *мм* O_2) и сверх этого количества давалось все большее и большее количество HBr (от 10 до 90 *мм*). В этих же опытах определялся выход уксусной кислоты в конце реакции, что привело к новому подтверждению факта существования явления предела для вступления в реакцию исходного горючего в реакциях окисления [9] (расходуется ~50% горючего). Наши опыты снова в отчетливой форме показывают это распространенное явление, механизм которого пока еще не выяснен. На фиг. 5 показана зависимость выходов уксусной кислоты от содеражния HBr в смеси. Видно, что выход уксусной кислоты при добавках HBr, соответствующих приращениям давления большим, чем 30—35 *мм*, перестает расти и составляет 32 *мм*, т. е. 40% от исходного этана. Если учесть, что наряду с образованием уксусной кислоты получается еще некоторое количество других продуктов окисления, то снова можно видеть, что в процессе окисления превращается не свыше 50% исходного углеводорода.



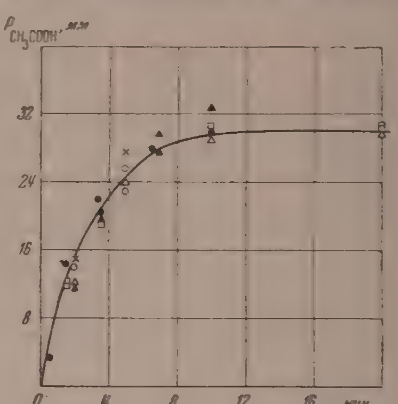
Фиг. 5. Зависимость выходов уксусной кислоты при окислении этана от содержания HBr в смеси. Явление предела для превращения этана в уксусную кислоту

Важно отметить, что кинетические кривые типа фиг. 2 получаются не только при изменениях содержания в смеси катализатора, но также и при изменении соотношений между другими компонентами (этаном и кислородом). На фиг. 6 показаны кинетические кривые, сня-

тые при 230°, в случаях, когда постоянным поддерживалось содержание катализатора (40 *мм* HBr) и общее давление смеси $P_0 = 200$ *мм*, но менялось соотношение между этаном и кислородом. Как ход кинетических кривых, так и выходы уксусной кислоты в конце процесса в обоих случаях совершенно одинаковы, хотя глубина реакции оказывается меньшей, чем в случаях стандартной смеси (80 *мм* C_2H_6 + 80 *мм* O_2 + 40 *мм* HBr). Оказывается, что этан и кислород,



Фиг. 6. Кинетика образования уксусной кислоты при окислении этана в присутствии HBr при разных соотношениях между количествами C_2H_6 и O_2 в исходной смеси: Δ — 120 *мм* C_2H_6 + + 40 *мм* O_2 + 40 *мм* HBr; □ — 40 *мм* C_2H_6 + 120 *мм* O_2 + 40 *мм* HBr



Фиг. 7. Совмещение кинетических кривых образования уксусной кислоты при 230° при разных соотношениях между C_2H_6, O_2 и HBr в исходной смеси с кинетической кривой *1* фиг. 2

по крайней мере в указанном интервале изменений концентрации этих компонентов, ведут себя одинаково. Важно лишь, чтобы эти компоненты присутствовали оба.

Обращает на себя внимание то, что кинетические кривые фиг. 2 и 6 напоминают кинетические кривые реакций простых типов, хотя мы имеем дело со сложной трехкомпонентной системой. Легко показать, что все кинетические кривые фиг. 2 и 6 могут быть совмещены с одной, например кривой *1* фиг. 2, простым изменением масштаба ординаты. Результат подобного совмещения показан на фиг. 7, причем обозначение точек соответствует кинетическим кривым фиг. 2 и 6. Нетрудно убедиться, что образование уксусной кислоты при 230° хорошо описывается кинетическим законом реакции первого порядка

$$p_{CH_3COOH} = (p_{CH_3COOH})_\infty (1 - e^{-kt}) \qquad (1)$$

с той лишь разницей, что в качестве меры полной глубины превращения принимается не начальная концентрация какого-либо из компонентов реакции, а количества конечного продукта реакции, образующиеся к концу процесса $(p_{CH_3COOH})_\infty$.

Если ввести обозначение

$$\frac{p_{CH_3COOH}}{(p_{CH_3COOH})_\infty} = \alpha, \qquad (2)$$

то уравнение реакции первого порядка запишется в виде

$$\alpha = 1 - e^{-kt}. \qquad (3)$$

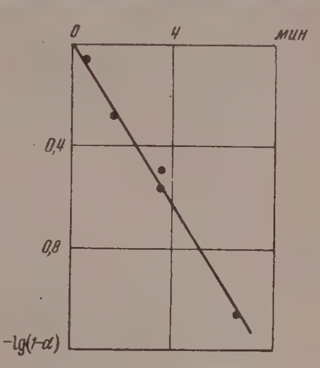
В такой форме записи отчетливо видно основное свойство мономолекулярных реакций, которое заключается в том, что время достижения определенной глубины превращения α не зависит от начальной кон-

центрации реагирующего вещества (в нашем случае от конечного выхода уксусной кислоты) и определяется лишь значением глубины реакции α. Действительно,

$$t_\alpha = \frac{1}{k}(1-\alpha), \quad (4)$$

т. е. в выражении для t_α не входит никаких других величин, кроме α и k (которая определяется температурой).

На фиг. 8 кинетическая кривая фиг. 7 представлена в координатах $[\lg(1-\alpha), t]$. Линейный характер этой зависимости хорошо иллюстрирует применимость закона первого порядка для описания кинетики реакции. Этот результат является весьма существенным, если рассматривать его по аналогии с кинетическим законом образования ацетона при окислении пропана в присутствии HBr. Действительно, удивительным является то, что в уравнение реакции первого порядка входит не начальная концентрация некоторого исходного продукта, а концентрация образующегося продукта в конце реакции. Пользуясь аналогией с реакцией окисления пропана, можно представить себе, какой механизм процесса приводит к наблюдаемой на опыте кинетической закономерности. Пусть в начальный период реакции в системе протекает довольно быстрая, не очень большая по масштабам и быстро затормаживающаяся макроскопическая реакция. Примем, что в результате этой начальной реакции образуется некоторый промежуточный продукт I неизвестной пока химической природы в концентрации I_0. Предположим, что промежуточный продукт I, распадаясь по мономолекулярному закону



Фиг. 8. Полулогарифмическая анаморфоза кинетической кривой фиг. 7

$$I = I_0 e^{-kt}, \quad (5)$$

образует при каждом акте распада этильный радикал C_2H_5

$$I \rightarrow C_2H_5.$$

Радикал C_2H_5 начинает цепь окисления

$$C_2H_5 + O_2 \rightarrow C_2H_5O_2;$$
$$C_2H_5O_2 + C_2H_6 \rightarrow C_2H_5O_2H + C_2H_5;$$
$$C_2H_5O_2H \rightarrow CH_3CHO + H_2O$$
$$(\text{или } C_2H_5O_2 \rightarrow CH_3CHO + OH$$
$$OH + C_2H_6 \rightarrow C_2H_5 + H_2O),$$
$$2CH_3CHO + O_2 \ (\text{в присутствии HBr}) \rightarrow 2CH_3COOH.$$

Таким образом, на один акт распада промежуточного продукта I образуется цепь реакций, приводящих к образованию ацетальдегида, который в присутствии HBr весьма быстро окисляется в уксусную кислоту [10].

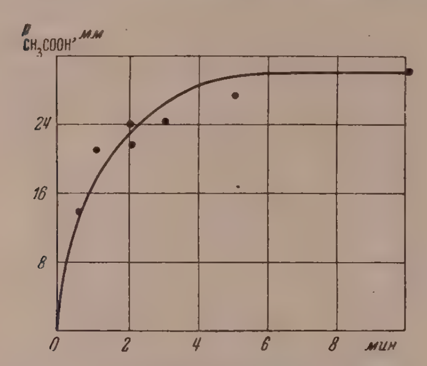
Если длина цепи равна ν, то при распаде I_0-I молекул промежуточного продукта образуется

$$(I_0 - I)\nu = I_0\nu(1-e^{-kt}) \quad (6)$$

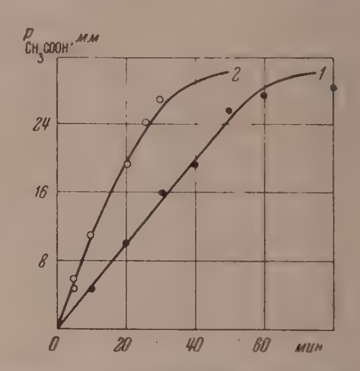
молекул уксусной кислоты. Если сравнить формулы (1) и (6), то видно, что они совершенно тождественны, причем $(p_{CH_3COOH})_\infty = I_0\nu$. Иными словами, значение выхода уксусной кислоты в конце реакции $(p_{CH_3COOH})_\infty$ непосред-

ственно зависит от начальной концентрации промежуточного продукта I_0. Таким образом, своеобразная форма закона первого порядка (1) получает простое объяснение.

К менее определенным выводам привело изучение кинетики реакции при разных температурах. При температурах выше 230° попрежнему хорошо сохраняется закон первого порядка для образования уксусной кислоты (фиг. 9). Однако при понижении температуры ниже 230° наблюдаются отклонения от этого закона (фиг. 10), причем кривая, снятая при 205°, является типичной кинетической кривой реакции нулевого порядка.



Фиг. 9. Кинетическая кривая образования уксусной кислоты при 245°



Фиг. 10. Кинетические кривые образования уксусной кислоты при температурах: *1* — 205°; *2* — 215°

Таким образом, полученные данные указывают на изменение кинетического закона при понижении температуры (переход от закона первого порядка к закону реакции нулевого порядка). Поскольку кинетический закон реакции является разным при разных температурах, не представляется возможным вычислить энергии активации процесса по температурной зависимости константы скорости k. Оценка энергии активации по двум константам $k_{230°} = 0{,}64 \cdot 10^{-2}$ *сек*$^{-1}$ и $k_{245°} = 1{,}2 \cdot 10^{-2}$ *сек*$^{-1}$ дает значение $E = 23$ *ккал/мол*; это значение энергии активации довольно близко к полученному при окислении пропана в присутствии HBr и равному 25 *ккал/мол*.

В работе было изучено также действие на реакцию добавок конечного продукта — уксусной кислоты, а также ацетона и ацетальдегида. Для хранения добавок использовались колбы, обозначенные на схеме установки под номерами 7 и 8. Ацетон добавлялся с целью выяснения вопроса, не является ли этот продукт специфическим «ядом» для всех реакций окисления в присутствии HBr. Опыты с добавками ацетальдегида предусматривали дополнительное подтверждение выводов работы о том, что ацетальдегид в присутствии HBr очень быстро окисляется в уксусную кислоту.

Было показано, что добавки уксусной кислоты, правда, в незначительных количествах (11,2 *мм*, что соответствует упругости насыщенных паров уксусной кислоты при комнатной температуре), не оказывают никакого влияния на конечный выход уксусной кислоты. Иными словами, величина добавки просто прибавляется к тому количеству уксусной кислоты, которое образуется в результате реакции. Однако следует указать, что сама по себе добавка уксусной кислоты невелика, и опыты по действию добавок уксусной кислоты следует рассматривать как предварительные.

Что касается опытов с добавками ацетона, то они привели к практически отрицательному результату. Следовательно, ацетон не является специфическим «ядом», общим для всех реакций окисления углеводородов в присутствии HBr. Опыты с добавками ацетальдегида (~5 *мм*) показали, что весь добавленный ацетальдегид быстро окисляется в уксусную кислоту, не

вызывая никакого дополнительного инициирования процесса окисления. Таким образом, стадия быстрого превращения в уксусную кислоту ацетальдегида, образующегося в качестве промежуточного продукта в реакции окисления этана, вполне возможна, если в системе присутствует HBr.

Последовательность макроскопических стадий в механизме реакции

В работах [3, 11] для выявления последовательности макроскопических стадий в инициированном добавками гомогенных катализаторов окислении углеводородов был использован прием изучения разогрева реагирующей смеси в ходе реакции и применена удобная методическая схема, предложенная Ковальским и Богоявленской [12]. В нашей работе была применена та же методическая схема. Если в газе идет гомогенная реакция, связанная с выделением тепла, то в стационарных условиях распределение температур по радиусу цилиндрического реакционного сосуда будет определяться известным дифференциальным уравнением

$$\frac{d^2T}{dr^2}+\frac{1}{r}\cdot\frac{dT}{dr}+\frac{q_1}{\lambda}=0, \qquad (7)$$

где T — температура реагирующей смеси в точке, отстоящей на расстоянии r от центра; λ — коэффициент теплопроводности; q_1 — количество тепла, выделяющегося ежесекундно в 1 $см^3$ смеси за счет химической реакции. Принимая, как это обычно делается, что q_1 не зависит от температуры, и задаваясь граничными условиями: 1) $T=T_0$ при $r=R$ (T_0 — температура стенок сосуда; R — радиус сосуда); 2) $\left(\frac{dT}{dr}\right)_{r=0}=0$ (максимальная температура в центре сосуда), получим следующий интеграл для дифференциального уравнения (7)

$$T-T_0=\frac{q_1}{4\lambda}(R^2-r^2). \qquad (8)$$

Разогревание в центре на оси сосуда

$$\Delta T_m=\frac{q_1}{4\lambda}R^2. \qquad (9)$$

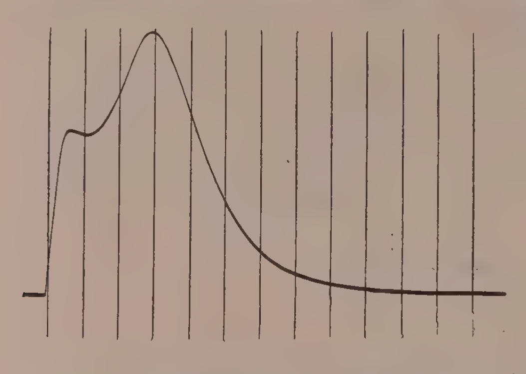
Скорость выделения тепла q_1 равна произведению из скорости реакции w на тепловой эффект Q соответствующего процесса при условии, что эти величины выражены в соответственных единицах. Если выразить скорость химической реакции w в миллиметрах рт. ст. в секунду при температуре опыта T_i, то для ΔT_m получим выражение

$$\Delta T_m=\frac{QwR^2}{4\cdot 760\cdot 22\,400\cdot\lambda}\cdot\frac{273}{T_i}. \qquad (10)$$

При расчетах в эту формулу должно быть подставлено значение Q в *кал/мол* и λ в *кал/см. сек. град*. Из формулы (10) видно, что, измеряя разогрев ΔT_m в центре сосуда как функцию времени, мы тем самым измеряем пропорциональную разогреву скорость реакции w. Ясно, что если в механизме изучаемого процесса имеется последовательность сдвинутых во времени макроскопических стадий, то, изучая разогрев реагирующей смеси по ходу реакции, можно надеяться на регистрацию двух режимов тепловыделения, отражающих эту стадийность. Именно так и обстояло дело при изучении окисления пропана в ацетон в присутствии HBr.

Реакция окисления этана в уксусную кислоту сопровождается выделением тепла ($Q=144$ *ккал/мол*). По аналогии с реакцией окисления пропана можно было думать, что начальная инициирующая реакция, являющаяся, повидимому, цепным разветвленным процессом окисления, также связана с выделением тепла. Мы осуществили непрерывную фотозапись

показаний гальванометра при прохождении через него термотока, соответствующего различным величинам разогрева термопары ΔT_m по ходу реакции (состав смеси 100 *мм* C_2H_6 + 100 *мм* O_2 + 50 *мм* HBr). Первая же фоторегистрация реакции при 266° показала наличие на кривой разогрева двух отчетливо выраженных максимумов (фиг. 11). Отметки времени (вертикальные линии) даются через каждые 30 *сек*. Из фоторегистрации видно, что в рассматриваемом случае, несмотря на довольно высокую температуру, инициирующая реакция оказывается хотя и быстрой по сравнению с общей продолжительностью процесса, но все же несколько затянутой. Поэтому и кинетическая кривая образования уксусной кислоты в сосуде, в котором изучается разогрев реагирующей смеси в начальной стадии процесса, несколько отклоняется от закона первого порядка и приближается к кинетическим кривым типа фиг. 10, т. е. к кривым реакции нулевого порядка. Следует еще отметить, что сосуд, в котором изучался разогрев, был сделан из кварцевого стекла, тогда как все предыдущие опыты проводились в сосуде из обыкновенного стекла. Примечательно, однако, что спад кривой разогрева после второго максимума (фиг. 11), т. е. заведомо после окончания начальной инициирующей реакции, исключительно точно соответствует закону



Фиг. 11. Фоторегистрация разогрева реагирующей смеси при 266°

$$\Delta T_m \sim e^{-kt}, \qquad (11)$$

отражая мономолекулярный закон разложения промежуточного продукта реакции. При этом величина k, определяемая из наклона полулогарифмической анаморфозы спада кривой разогрева, оказывается равной $2{,}6 \cdot 10^{-2}$ *сек*$^{-1}$. В то же время из кинетических данных, исходя из значений констант для 230 и 245°, следовало ожидать для этой температуры значение $k_{266^\circ} = 2{,}9 \cdot 10^{-2}$ *сек*$^{-1}$. Такое совпадение констант скорости распада промежуточного продукта в совершенно различных сосудах указывает на гомогенный характер этой реакции и связанного с ним процесса образования уксусной кислоты.

Вывод о гомогенном характере второй стадии подтверждается также сравнением разогрева, рассчитанного в предположении полностью гомогенной реакции и разогрева, наблюдаемого на опыте. Подставляя в формулу (10) среднее значение коэффициента теплопроводности реагирующих газов (этан, кислород, HBr) $\lambda \approx 8 \cdot 10^{-5}$ *кал/см·сек·град*; $Q = 144000$ *кал/мол*; $T_i = 539°$ абс., $R = 1{,}5$ *см* и скорость образования уксусной кислоты, соответствующую времени достижения второго максимума разогрева, которая оказалась равной $w = 0{,}22$ *мм/сек*, находим

$$\Delta T_m = \frac{144\,000 \cdot 0{,}22 \cdot 2{,}25 \cdot 273}{4 \cdot 760 \cdot 22\,400 \cdot 8 \cdot 10^{-5} \cdot 539} = 6{,}8°.$$

Опыт же дает $\Delta T_m = 7{,}0°$. Совпадение исключительно хорошее.

Что касается природы инициирующей реакции, то она несомненно является гомогенно-гетерогенным процессом. Сильная чувствительность глубины и продолжительности инициирующей реакции к состоянию поверхности сосуда указывает на наличие в ее механизме элементарных про-

цессов, существенным образом связанных со стенкой. В то же время значительный разогрев центральной термопары указывает на преобладание гомогенной составляющей в процессе инициирования. Таким образом, изучение разогрева реагирующей смеси по ходу реакции позволило установить и в данном случае существование последовательности сдвинутых во времени макроскопических стадий в механизме катализа.

ВЫВОДЫ

1. Изучены кинетические закономерности реакции окисления этана в уксусную кислоту в присутствии бромистого водорода. Показано, что процесс образования уксусной кислоты прекращается задолго до израсходования исходных веществ. Эти предельные явления объяснены с точки зрения существования начальной инициирующей реакции, приводящей к образованию промежуточного продукта, количество которого определяет масштаб выхода уксусной кислоты.

2. Установлено, что при любых способах инициирования процесса окисления добавками катализатора (HBr) выход уксусной кислоты не может быть поднят выше 40%, считая на исходный этан. Указано на общность этого явления, имеющего место в других реакциях медленного окисления.

3. Методом изучения разогрева реагирующей смеси в ходе реакции доказано существование в механизме катализа последовательности двух сдвинутых по времени макроскопических стадий. Первая стадия — начальная инициирующая реакция — является гомогенно-гетерогенным процессом. Вторая стадия — образование уксусной кислоты, инициированное распадом промежуточного продукта, полученного в первой стадии — является гомогенным процессом. Тем самым подтвержден вывод о распространенности явления последовательности макроскопических стадий в процессах окисления, инициируемых добавками гомогенных катализаторов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступила
25.XI. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Эмануэль, ДАН 95, 603 (1954); Учен. зап. МГУ, вып. 174, 101 (1955).
2. З. К. Майзус и Н. М. Эмануэль, ДАН 87, 241, 437, 801 (1952).
3. З. К. Майзус, А. М. Маркевич и Н. М. Эмануэль, ДАН 89, 1049 (1953).
4. F. Rust, W. Vaughan, Ind. Eng. Chem. 41, 2595 (1949).
5. E. R. Bell, G. E. Irish, I. N. Raley, F. F. Rust, W. E. Vaughan, Ind. Eng. Chem. 41, 2609 (1949).
6. P. I. Navrocki, J. H. Raley, F. F. Rust, W. E. Vaughan, Ind. Eng. Chem. 41, 2694 (1949).
7. E. R. Bell, F. H. Dickey, J. H. Raley, F. F. Rust, W. E. Vaughan, Ind. Eng. Chem. 41, 2597 (1949).
8. З. К. Майзус и Н. М. Эмануэль, ДАН 83, 717 (1952).
9. Н. М. Эмануэль, Кинетика цепных реакций окисления, Изд. АН СССР, М., 1950, стр. 185.
10. З. К. Майзус и Н. М. Эмануэль, ДАН 100, 115 (1955).
11. З. К. Майзус и Н. М. Эмануэль, ДАН 95, 1009 (1954).
12. М. Л. Богоявленская и А. А. Ковальский, ЖФХ 20, 1325 (1946).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 6

О. В. КРЫЛОВ, С. З. РОГИНСКИЙ и Е. А. ФОКИНА

ИЗУЧЕНИЕ ЗАВИСИМОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ БИНАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАЛЛОВ ВТОРОЙ ГРУППЫ С НЕМЕТАЛЛАМИ ОТ ПОЛОЖЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ МЕНДЕЛЕЕВА

СООБЩЕНИЕ 1. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ИЗОПРОПИЛОВОГО СПИРТА НА ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ ОКИСЛАХ

Сравнительное изучение двух направлений каталитического разложения изопропилового спирта на разных контактах

$$C_3H_7OH \nearrow CH_3COCH_3 + H_2 \qquad (1)$$

$$C_3H_7OH \searrow CH_3CH = CH_2 + H_2O \qquad (2)$$

представляет большой интерес для выяснения закономерностей подбора катализаторов. К обычному критерию каталитической активности в этом случае добавляется критерий селективности.

По классификации каталитических реакций, развиваемой в нашей лаборатории [1,2], первое из двух направлений (дегидрирование) можно трактовать как реакцию окислительно-восстановительного (электронного) типа. Данные Мясникова и Пшежецкого по пропорциональности между электропроводностью окиси цинка и ее каталитической активностью по отношению к разбираемой реакции [3] подтверждают это положение. Второе направление распада (дегидратация) естественно считать реакцией кислотноосновного (ионного) типа. Такую трактовку подтверждает значительное усиление разложения в этом направлении под влиянием небольших количеств кислот и кислых солей, захваченных контактом [4, 5].

Таким образом, повидимому, два направления распада, соответствующие уравнениям (1) и (2), представляют два главных типа механизмов каталитического ускорения. При правильности этого вывода отношение скоростей двух направлений превращения можно использовать для характеристики относительной способности разных контактов и разных препаратов катализировать реакции окислительно-восстановительного и кислотноосновного типа.

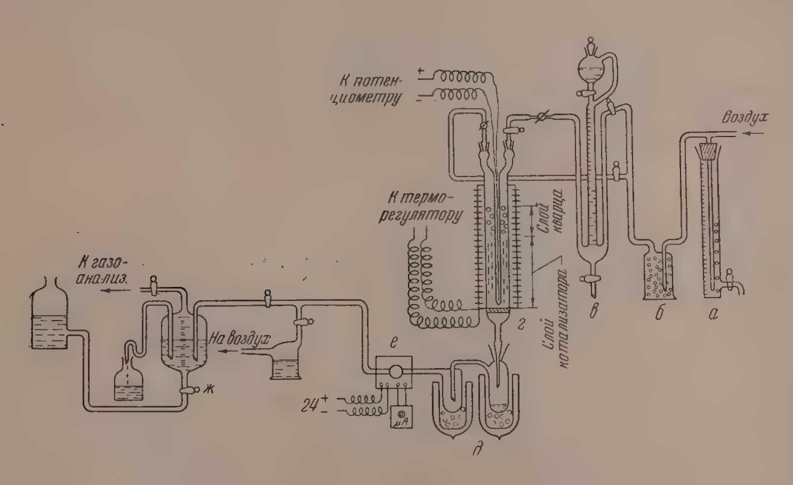
Для поставленной задачи в первую очередь интересны твердые тела с резко выраженными групповыми химическими свойствами. В опубликованных работах [6—8] по реакции разложения спиртов содержится много данных о каталитических свойствах типичных кислотных окислов и окислов переходных элементов и почти полностью отсутствуют сведения о каталитических свойствах окислов щелочного типа (щелочных и щелочно-земельных металлов) в этом процессе. В плане систематического исследования зависимости каталитических свойств твердых тел от положения

образующих их элементов в периодической системе Менделеева было целесообразно восполнить этот пробел. Настоящая работа посвящена изучению разложения изопропилового спирта на щелочно-земельных окислах: CaO, SrO, BaO.

Так как щелочно-земельные окислы легко поглощают водяные пары и углекислый газ, при постановке исследования следует учитывать возможность протекания каталитической реакции не только на поверхности окиси, но и на карбонатной или на гидроокисной пленке. Для выяснения этого вопроса были поставлены дополнительные опыты по изучению разложения изопропилового спирта на соответствующих гидроокисях и карбонатах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение катализаторов. Первый образец окиси кальция получался из гидроокиси прокаливанием ее в вакууме при 800°. $Ca(OH)_2$ предварительно приготовлялась действием на прокаленную CaO водяного пара при 100°. Второй образец представлял готовую CaO (х. ч.). Окись стронция получалась осаждением $Sr(OH)_2$ из раствора $Sr(NO_3)_2$ едким натром с последующей промывкой и прокаливанием ее в вакууме при



Фиг. 1. Схема струевой установки для изучения каталитического разложения изопропилового спирта: *а* — маностат; *б* — сосуд с силикагелем для очистки воздуха; *в* — прибор для подачи спирта; *г* — кварцевый реактор; *д* — ловушки для вымораживания жидких продуктов реакции; *е* — газоанализатор; *ж* — газометр — сборник газообразных продуктов реакции

800°. Окись бария получалась разложением BaO_2 при 800° в вакууме. Кроме того были испытаны следующие катализаторы: гидроокись кальция $Ca(OH)_2$, полученная осаждением из раствора $Ca(NO_3)_2$ едким натром с последующей промывкой водой с защитой от CO_2, карбонат бария $BaCO_3$ (х. ч.) и карбонат кальция $CaCO_3$ (х. ч.).

Поверхность катализаторов определялась на пружинных кварцевых весах путем измерения при 20° адсорбции паров н. гептана. Площадка, занимаемая молекулой н. гептана, принималась равной 59 Å^2 [9]. Полученная изотерма адсорбции рассчитывалась по методу БЭТ. Точность определения удельной поверхности (в зависимости от чувствительности применявшейся кварцевой пружины) от 2 до 6 $м^2/г$.

Перед загрузкой в реактор катализатор замешивался на безводном изопропиловом спирте и брикетировался в виде таблеток диаметром 3—4 *мм* и длиной 5—7 *мм*. В отдельных опытах применялись таблетки большего размера (до 10 *мм* диаметром). Увеличение размера таблеток практически не влияло на характер каталитического разложения изопропилового спирта, что, повидимому, исключало возможность контроля скорости процесса внешней диффузией.

Разложение изопропилового спирта. Реакция изучалась в струевой установке, схематично изображенной на фиг. 1. Подача спирта осуществлялась автоматически напором сжатого воздуха при постоянном давлении. Скорость подачи спирта в разных опытах изменялась от 0,07 до 1,06 *мл/мин*; в большинстве опытов — в более узком интервале от 0,27 до 0,32 *мл/мин*. В кварцевый реактор загружалось 25 *мл* катализатора, поверх которого насыпался слой (15—20 *мм*) битого кварца для обеспечения полного испарения и лучшего распределения паров изопропилового спирта по шихте. Перед опытом изопропиловый спирт (х. ч.) отстаивался над безводным $CuSO_4$ и отгонялся при 81—82°. Постоянство температуры с точностью не менее $+0{,}5°$ поддерживалось при помощи терморегулятора ЭРМ-47. Конденсирующиеся продукты реакции и непрореагировавший спирт вымораживались в двух ловушках, охлаждаемых снегом. Анализ газообразных продуктов реакции осуществлялся непрерывно при помощи газоанализатора, основанного на измерении теплопроводности газовой смеси и прокалибрированного на разный состав смесей: водород — пропилен. Кроме того, периодически осуществлялся контроль за содержанием в газе непредельных углеводородов путем анализа в аппарате ВТИ бромной водой или раствором $HgSO_4$ в концентрированной H_2SO_4.

Результаты опытов

В таблице приведены результаты опытов по каталитическому разложению изопропилового спирта на изученных катализаторах. В четвертой графе таблицы приведена суммарная скорость газовыделения (пропилен + + водород). В пятой графе приведено содержание непредельных (пропилена) в газе в процентах. Цифры, которые приводятся здесь, соответствуют стационарному состоянию, устанавливавшемуся обычно за 0,5—2 *ч*. В продолжение этого времени происходило небольшое падение скорости реакции и повышение выхода непредельных углеводородов. Следует заметить, что это изменение скорости реакции в начале процесса было значительно меньше обычно наблюдающегося при разложении спиртов на кислых окислах и окислах переходных металлов. Закоксовывание катализатора не замечалось и не было видимых изменений цвета окисла. Тем не менее, перед каждым опытом для удаления адсорбированных соединений и приведения катализатора к стандартному состоянию приходилось продувать катализатор воздухом при 500°. В шестой и седьмой графах приведены значения энергии активации дегидрирования E_{H_2} и дегидратации E_{H_2O} в *кал/мол*; они вычислены из графиков зависимости логарифма скорости газовыделения соответственно водорода или пропилена от обратной температуры при постоянной подаче спирта. Как показало изучение зависимости скорости газовыделения от времени контактирования (от скорости подачи спирта), при небольших и средних скоростях подачи спирта разложение протекает по первому порядку. Это позволяет вычислять энергии активации непосредственно по данным, приведенным в таблице. В последней графе приведены значения «коэффициента селективности», представляющего отношение выхода водорода к выходу пропилена при данной температуре (рассчитанного непосредственно по данным пятой графы).

На фиг. 2 приведены прямые зависимости логарифма скорости газовыделения от обратной температуры, на основании которых рассчиты-

вались значения энергии активации дегидрирования; на фиг. 3 приведены соответствующие прямые для расчета энергии активации дегидратации. Точки на фиг. 3 имеют больший разброс, чем на фиг. 2, что обусловлено недостаточной точностью эксперимента.

Приведенные опытные данные показывают, что окислы элементов главной подгруппы II группы периодической системы Менделеева заметно

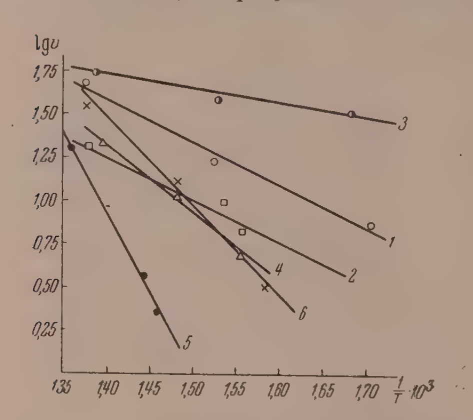
Таблица

Экспериментальные данные по разложению изопропилового спирта на щелочноземельных окислах и их производных

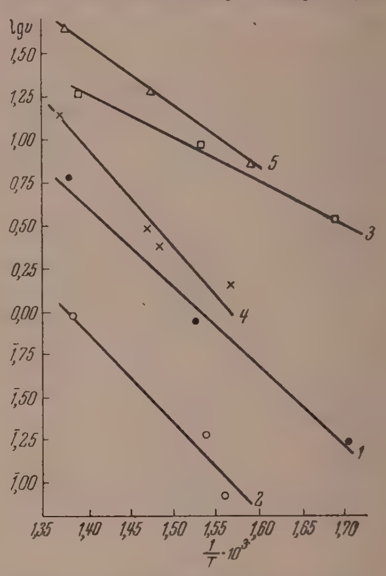
Катализатор	Температура в °C	Удельная поверхность в $м^2/г$	Скорость газовыделения в $\frac{мл\ газа}{мл\ спирта \cdot мин.}$	Содержание пропилена в газе в %	Энергия активации дегидрирования E_{H_2} в *кал/мол*	Энергия активации дегидратации E_{H_2O} в *кал/мол*	Коэффициент селективности $\frac{H_2}{C_3H_6}$
1	2	3	4	5	6	7	8
CaO импортная	314	18	8	2,3	12 000	22 000	43
	384		17	4,9			19
	453		57	13,6			6,4
CaO гидроокисная	356	72	21,4	2,8	16 000	26 000	35
	386		30,6	3,6			27
	400		53,5	6,4			15
	436		71	7			13
SrO	370		6	1,3	11 000	25 000	76
	377	5	11	1,7			58
	452		21	4,7			20
BaO	320	17,5	38	9,2	6 000	12 000	9,9
	382		48	19,3			4,2
	448		69	24,3			3,1
$Ca(OH)_2$	370	24	4,8	0,7	16 000	—	142
	400		11	1,0			99
	442		22	1,1			90
$CaCO_3$	366	< 5	3,0	49,5	39 000	24 000	1,02
	404		4,5	49,5			1,02
	408		7,0	44,5			1,25
	460		35	42			1,38
$BaCO_3$	358		10	70	26 000	17 000	0,43
	404	< 5	33	60,5			0,65
	454		100	47			1,13

катализируют разложение изопропилового спирта. Эти окислы (CaO, SrO, BaO), так же как и окислы элементов побочной подгруппы (6, 7, 8), обнаруживают преобладающее дегидрирующее действие. Энергия активации дегидрирования невелика: от 6000 *кал/мол* для BaO и до 16 000 *кал/мол* для CaO, полученной разложением гидроокиси. Энергия активации — дегидратация велика и сильно превышает значения энергии активации дегидрирования. Четкой закономерности изменений селективности в ряду CaO, SrO, BaO не наблюдается. Можно отметить, что энергия активации как дегидрирования, так и дегидратации изопропилового спирта на окиси бария значительно ниже, чем на окиси кальция и

на окиси стронция. В то же время на окисях кальция и стронция эти величины одного порядка. Несмотря на малую величину энергии активации дегидрирования, «коэффициент селективности» на BaO почти на порядок меньше, чем на CaO и SrO. Это показывает, что изменение селективности обусловлено изменением не только энергии активации E_{H_2} и E_{H_2O}, но и предэкспоненциальных множителей K_{0H_2} и K_{0H_2O}. Суммарная скорость разложения спирта (скорость газовыделения), отнесенная к единице поверхности при данной температуре, возрастает в ряду CaO, SrO, BaO с увеличением атомного веса металла, образующего окисел.



Фиг. 2. Определение энергии активации дегидрирования изопропилового спирта на катализаторе: *1* — CaO импортный; *2* — SrO; *3* — BaO; *4* — $Ca(OH)_2$; *5* — $CaCO_3$; *6* — $BaCO_3$



Фиг. 3. Определение энергии активации дегидратации изопропилового спирта на катализаторе: *1* — CaO импортный; *2* — SrO; *3* — BaO; *4* — $CaCO_3$; *5* — $BaCO_3$

На свежеприготовленной гидроокиси кальция скорость и селективность процесса близки к соответствующим характеристикам разложения спирта на чистой окиси. Энергия активации дегидрирования на гидроокиси весьма близка к E_{H_2} на окиси кальция. Дегидратация очень слабо заметна. На карбонатах в изученной области температур скорость дегидратации близка к скорости дегидрирования. В отличие от остальных катализаторов энергия активации дегидрирования велика и значительно превышает энергию активации дегидратации, а коэффициент селективности близок к единице или меньше ее.

Обсуждение результатов опытов

Близость значения энергии активации дегидратации карбонатов (24 000 *кал/мол* в случае $CaCO_3$ и 17 000 *кал/мол* в случае $BaCO_3$) к соответствующим величинам для окислов (22 000—26 000 *кал/мол* для CaO и 12 000 *кал/мол* для BaO) делает вероятным, что небольшая дегидратация, наблюдавшаяся на щелочно-земельных окислах (а в случае BaO — значительная), обусловлена частичным покрытием окислов карбонатной пленкой; сами же по себе окислы имеют резко выраженное дегидрирующее действие. Повидимому, это частный случай влияния захваченных анионов на каталитические свойства твердых тел. Такое влияние, вероятно, встречается в катализе столь же часто, как и влияние катионов, однако деформирующее действие последних более сильное, вследствие меньшего

их радиуса, и поэтому чаще обнаруживается. Иное положение с гидроокисью, которая всегда присутствует при каталитическом разложении спиртов, так как вода является одним из продуктов разложения, а равновесная температура разложения гидроокиси — выше температуры реакции. Близость величин энергии активации дегидрирования для CaO (12 000—16 000 *кал/мол*) и $Ca(OH)_2$ (16 000 *кал/мол*) подтверждает это предположение.

Обнаруженное сильное дегидрирующее каталитическое действие твердых щелочей на разложение спиртов, повидимому, никем ранее специально не подчеркивалось. Нам известно только наблюдение Эйкена [7], отметившего 100%-ное преобладание дегидрирования при разложении этилового спирта на окиси кальция. В этой связи отметим, что Жаброва и Куцева, совместно с одним из авторов [4], показали увеличение дегидрирующих свойств окиси цинка под влиянием щелочных добавок. Наличием щелочных добавок, возможно, объясняется и увеличение дегидрирующих свойств при прокаливании препарата Al_2O_3, полученного щелочным осаждением в опытах Борескова и сотрудников [10]. Вследствие уменьшения поверхности при прокаливании на этом образце могло происходить увеличение поверхностной концентрации щелочи. По данным Ота и Сато [11], щелочная обработка металлических катализаторов подавляет дегидратацию циклогексанола, но не влияет на скорость его дегидрирования.

До сих пор обычно обращалось внимание на отравляющее действие щелочей на кислотные катализаторы (главным образом на алюмосиликатные катализаторы крекинга углеводородов). В литературе, однако, можно найти отдельные примеры сильного промотирующего действия щелочных добавок на другие реакции, которые по принятой в настоящее время классификации относятся к реакциям окислительно-восстановительного (электронного) типа. Так, например, щелочные добавки повышают активность окисных катализаторов для синтеза углеводородов из окиси углерода и водорода [12] и синтеза спиртов [13] и металлических катализаторов в реакциях гидрирования [14]. Щелочи ускоряют разложение перекиси водорода [15] и распад озона [16]. Данные ряда японских исследователей говорят также об ускоряющем действии щелочей на некоторые химические реакции твердых тел, близкие по механизму к окислительно-восстановительным. Так, обмен между кислородом и водой протекает на щелочноземельных окислах значительно быстрее, чем на всех остальных окислах, в том числе на электронных полупроводниках [17]. Щелочные добавки ускоряют поверхностное окисление углерода [18] и восстановление окиси железа углеродом [19].

Сопоставление литературных данных с результатами, полученными нами по дегидрированию изопропилового спирта на твердых щелочах, приводит к предположению широкой распространенности катализа на щелочах, который до сих пор мало изучался, как так требует специальных приемов для осуществления из-за трудности получения щелочных катализаторов с развитой поверхностью и сохранения их длительное время в неизменном виде. По этой причине, вероятно, он и не получил распространения в технике. В пользу существования особого вида катализа на щелочах говорит рост каталитической активности с ростом щелочных свойств окисла в пределах второй группы периодической системы Менделеева (с увеличением атомного веса металла, образующего окисел).

За каталитическим действием щелочей могут скрываться разные механизмы:

1. Возможность обычного кислотноосновного взаимодействия с переходом, как и у кислотных катализаторов, протона, но в противоположном направлении.

2. Щелочно-земельные окислы могут действовать как электронные окислы — полупроводники — с переходом электрона на контролирующем этапе. Следует отметить, что по исследованиям Хауффе и Трэнклера

[20] окись кальция обладает полупроводниковыми свойствами, причем в разных условиях может быть как электронным, так и дырочным полупроводником. Неясно, однако, возможен ли такой механизм для гидроокисей $Me(OH)_2$, которые, по нашим данным, действуют так же, как окислы MeO.

3. Возможно, однако, что противопоставление двух первых механизмов для сильных щелочей неправильно и что существует какая-то корреляция между электронно-дырочными и кислотноосновными свойствами твердого тела. Согласно теории электрофильных и нуклеофильных реакций, между окислительно-восстановительными и кислотноосновными реакциями нет коренного различия, а кислота и основание, с одной стороны, и окислитель и восстановитель — с другой, являются лишь предельными случаями более общего понятия донора и акцептора.

Для выбора между указанными возможностями в первую очередь нужны опыты с другими еще более сильными щелочами металлов первой группы периодической системы, которые одновременно выяснят вопрос о распространенности катализа на твердых щелочах. Желательно также измерение электрических свойств твердых щелочных гидроокисей MeOH и $Me(OH)_2$, представляющее, однако, большие экспериментальные трудности.

ВЫВОДЫ

1. В струевой установке при атмосферном давлении в интервале температур 314—460° изучена каталитическая активность и селективность окислов кальция, стронция и бария, карбонатов кальция и бария и гидроокиси кальция по отношению к разложению изопропилового спирта.

2. В ряду CaO, SrO, BaO с ростом атомного веса металла возрастает каталитическая активность окислов. На всех окислах дегидрирование преобладает над дегидратацией. Энергия активации дегидрирования на окислах ниже, чем энергия активации дегидратации.

3. Энергия активации дегидратации изопропилового спирта одинакова на окислах и соответствующих карбонатах щелочно-земельных металлов. На основании этого сделано предположение о наличии в окислах примесей карбонатов, ответственных за дегидратацию.

4. На окиси и гидроокиси кальция процесс разложения изопропилового спирта протекает с близкой энергией активации дегидрирования (12 000—16 000 *кал/мол*).

5. Рассмотрен ряд литературных данных о каталитических свойствах щелочей. Сделано предположение о широкой распространенности щелочного катализа.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
10. XII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. С. З. Рогинский, ЖФХ 6, 334 (1935).
2. С. З. Рогинский, Проблемы кинетики и катализа, 6, 16 (1949).
3. И. А. Мясников и С. Я. Пшежецкий, Проблемы кинетики и катализа 8, 175 (1955).
4. Г. М. Жаброва, Л. Н. Куцева и С. З. Рогинский, ДАН 92, 569 (1953).
5. Г. М. Жаброва, Л. Н. Куцева и С. З. Рогинский, ДАН 94, 73 (1954).
6. П. Сабатье, Катализ в органической химии, 1932, стр. 157—169; C. r. 136, 738, 921, 983 (1903).
7. A. Eucken, K. Heuer, Z. phys. Chem. A196, 41 (1950).
8. A. Eucken, E. Wicke, Naturwiss. 32, 161 (1944); Z. Naturforsch. 2a, 163 (1947); A. Eucken, Forschg. Fortschr. 21/23, 79 (1947); Naturwiss. 34, 374 (1947); E. Wicke, Z. Elektrochem. 52, 86 (1948).
9. H. K. Livingston, J. Coll. Sci. 4, 447 (1949).

10. Г. К. Боресков, В. А. Дзисько, М. С. Борисова и В. Н. Краснопольская, ЖХФ 26, 492 (1952).
11. N. Ohta, M. Sato, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect. 56, 250 (1953); цит. по Chem. Abstr., 10415h (1954).
12. А. Н. Башкиров и С. М. Локтев, ДАН 102, 947 (1955).
13. F. Runge, K. Zepf, Brennst. 35, 167 (1954).
14. K. B. Blance, D. T. Gibson, J. Chem. Soc. 1954, 2487.
15. Е. А. Фокина, Диссертация, ИФХ АН СССР, 1953.
16. G. M. Schwab, G. Hartmann, Z. phys. Chem., 6, 56 (1956).
17. T. Titani, N. Morita, K. Nakata, Bull. Chem. Soc. Japan 13, 357, 601, 656 (1938).
18. H. Sato, H. Akamatsu, Fuel 33, 195 (1954); цит. по РЖХ 5386 (1955).
19. H. Susukida, K. Sano Tetsu-to-Hagane 37, 456 (1951); цит. по Chem. Abstr. 37, 956e (1953).
20. K. Hauffe, G. Tränckler, Z. Physik 136, 166 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 6

Н. К. КОЧЕТКОВ, М. Г. ИВАНОВА и А. Н. НЕСМЕЯНОВ

β-АМИНОВИНИЛКЕТОНЫ

СООБЩЕНИЕ 5. АЛКИЛИРОВАНИЕ β-ДИАЛКИЛАМИНОВИНИЛКЕТОНОВ. НОВЫЙ СИНТЕЗ ОКСИМЕТИЛЕНКЕТОНОВ

β-Диалкиламиновинилкетоны, ставшие доступными благодаря удобному методу их синтеза, разработанному в нашей лаборатории [1], отличаются высокой реакционной способностью и представляют интерес для их использования в органическом синтезе. Недавно одним из нас была описана реакция метил-β-диметиламиновинилкетона с иодистым метилом [2], которая проходит с перенесением реакционного центра и приводит после гидролиза продукта реакции к оксиметиленбутанону:

$$CH_3COCH = CHN(CH_3)_2 + CH_3J \rightarrow CH_3CO\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H - CH = \overset{+}{N}(CH_3)_2\overset{-}{J} \xrightarrow{H_2O}$$

$$\rightarrow CH_3CO\overset{CH_3}{\overset{|}{C}} = CHOH + NH(CH_3)_2 \cdot HJ.$$

Эта реакция помимо принципиального значения представляет интерес и с препаративной точки зрения, поскольку открывает путь к синтезу оксиметиленкетонов. Оксиметиленкетоны получались до настоящего времени исключительно формилированием соответствующих кетонов по Кляйзену [3]. Недостатком этого метода является неоднозначность реакции, вследствие чего образуется либо смесь двух возможных продуктов формилирования [4], либо образующиеся оксиметиленкетоны нуждаются в каждом отдельном случае в доказательстве структуры, так как место формилирования в случае несимметричного кетона не всегда можно предвидеть [5].

В связи с этим нами более подробно изучена реакция алкилирования β-диалкиламиновинилкетонов, а также расширен метод получения последних [1], в том числе на синтез арил-β-диалкиламиновинилкетонов. Изучение реакции алкилирования алкил-β-диметиламиновинилкетонов иодистым метилом показало, что она имеет общий характер и может служить новым методом синтеза оксиметиленкетонов:

$$RCOCH = CHN(CH_3)_2 + CH_3J \rightarrow RCO\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}H - CH = \overset{+}{N}(CH_3)_2\overset{-}{J} \xrightarrow{H_2O}$$

$$\rightarrow RCO\overset{CH_3}{\overset{|}{C}} = CHOH.$$

Таким образом были получены с выходами 35—55% 2-оксиметиленгексанон-3, 2-оксиметилен-5-метилгексанон-3 и 2-оксиметиленоктанон-3. Найдено, что для получения более удовлетворительного результата нет нужды выделять промежуточный продукт алкилирования, как это указывалось ранее [2], а лучше непосредственно подвергать гидролизу реакционную смесь, полученную после алкилирования. Саму реакцию алкилирования

лучше проводить при повышенной температуре, нагревая диалкиламиновинилкетон с избытком иодистого метила в автоклаве при 100—110° в течение нескольких часов. Это дает более высокие выходы, чем алкилирование в кипящем иодистом метиле [2], так как в последнем случае выход оксиметиленкетонов не превышает 20%.

Полученные оксиметиленкетоны представляют собой бесцветные маслообразные жидкости, медленно изменяющиеся при хранении; они дают фиолетовую окраску с хлорным железом и образуют кристаллические внутрикомплексные медные соли, которые могут служить для их идентификации. Для доказательства структуры полученных соединений одно из них — 2-оксиметилен-5-метилгексанон-3 — было подвергнуто гидролизу нагреванием с разбавленной щелочью. В результате реакции был выделен изобутилэтилкетон, идентифицированный по своему семикарбазону, а каломельной пробой доказано наличие в реакционной смеси муравьиной кислоты

$$(CH_3)_2CHCH_2CO\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}=CHOH \xrightarrow[NaOH]{H_2O} (CH_3)_2CHCH_2COCH_2CH_3 + HCO_2H.$$

Мы изучали также возможность алкилирования диалкиламиновинилкетонов другими алкилирующими средствами, однако в этом отношении встретились серьезные ограничения. При переходе от иодистого метила к высшим галоидным алкилам выходы оксиметиленкетонов резко падали. Так, уже при взаимодействии изобутил-β-диметиламиновинилкетона с иодистым этилом был получен 3-оксиметилен-6-метилгептанон-4, однако нам не удалось достигнуть выхода выше 22%. При переходе к иодистому бутилу соответствующий 2-метил-6-оксиметиленнонанон не был получен в аналитически чистом виде и выход его составлял менее 15%. Замена иодистых алкилов на соответствующие бромиды дала отрицательные результаты, диметилсульфат дал соответствующий оксиметиленкетон с выходом 4—5%. Отрицательные результаты были получены также при взаимодействии диалкиламиновинилкетонов с хлористым бензилом, трифенилхлорметаном и β-нитрохлорбензолом. Тем не менее полученные нами результаты представляют интерес, так как, несмотря на ограничения, новый метод синтеза оксиметиленкетонов имеет свои преимущества и является существенным дополнением к единственно известному методу синтеза этих важных соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Этил-β-диметиламиновинилкетон. Получен по общему методу синтеза алкил-β-диалкиламиновинилкетонов [1] из 33,5 *г* этил-β-хлорвинилкетона и 73 *мл* 40%-ного водного раствора диметиламина. Выход 20,2 *г* (56,4% теорет.). Вещество имеет следующие константы: т. кип. 95—96° (4 *мм*); n_D^{20} 1,5400; d_4^{20} 0,9533; найдено MR 41,84; вычислено MR 38,01.

Найдено %: N 11,45; 11,27
$C_7H_{13}ON$. Вычислено %: N 11,01

Этил-β-диметиламиновинилкетон — бесцветная маслянистая жидкость, сохраняющаяся долгое время без изменения.

Амил-β-диметиламиновинилкетон. Получен аналогично из 67 *г* амил-β-хлорвинилкетона и 120 *г* 40%-ного водного раствора диметиламина. Выход 51 *г* (58% от теорет.); вещество имеет следующие константы: т. кип. 157—158° (8 *мм*); n_D^{20} 1,5232; d_4^{20} 0,9213; найдено MR 56,14, вычислено MR 51,86.

Найдено %: N 8,33; 8,48
$C_{10}H_{19}ON$. Вычислено %: N 8,27

Амил-β-диметиламиновинилкетон — бесцветная маслянистая жидкость, долгое время сохраняющаяся без изменения.

Фенил-β-диметиламиновинилкетон. Получен аналогично из 34 *г* фенил-β-хлорвинилкетона [6] и 60 *г* 30%-ного водного раствора диметиламина. Выделившееся кристаллическое вещество фильтруется и перекристаллизовывается из петролейного эфира. Фенил-β-диметиламиновинилкетон представляет собой желтоватые иглы с т. пл. 90—91°; выход 32 *г* (88% от теорет.). Литературные данные [7]: т. пл. 91—92°.

***p*-Хлорфенил-β-диметиламиновинилкетон.** Раствор 11 *г* *p*-хлорфенил-β-хлорвинилкетона [6] в 15 *мл* бензола прибавлялся по каплям к 20 *мл* 30%-ного водного раствора диметиламина при энергичном охлаждении и перемешивании. Реакционная смесь перемешивалась еще 1 *ч*, осадок отфильтровывался и перекристаллизовывался из лигроина. Получены желтоватые иглы с т. пл. 85°; выход 9,4 *г* (82,4% от теорет.)

Найдено %: N 7,00; 7,11
$C_{11}H_{12}ONCl$. Вычислено %: N 6,68

Вещество хорошо растворяется в обычных органических растворителях, хуже — в лигроине, не растворяется в воде.

2-Оксиметиленгексанон-3. 8 *г* пропил-β-диметиламиновинилкетона [1] и 16 *г* иодистого метила нагревались 2 *ч* в небольшом автоклаве при 110—120°. К продукту реакции, имеющему вид коричневой смолы, добавлялся двукратный объем воды, и реакционная смесь нагревалась до кипения в колбе с обратным холодильником в течение 2 *ч*. По охлаждении смесь извлекалась эфиром, вытяжки высушивались над сульфатом магния, растворитель отгонялся, остаток перегонялся в вакууме. Собиралась фракция с т. кип. 65 — 67° (12 *мм*); выход 3,7 *г* (51% теорет.). После повторной перегонки вещество имеет следующие константы: т. кип. 63—65° (10 *мм*); n_D^{20} 1,4599; d_4^{20} 1,0002

Найдено %: C 65,55; 65,49; H 9,80; 9,67
$C_7H_{12}O_2$. Вычислено %: C 65,59; H 9,45

2-Оксиметиленгексанон-3 — бесцветное масло со слабым запахом, не растворяется в воде, смешивается с органическими растворителями, при длительном хранении постепенно темнеет. Дает интенсивную фиолетовую окраску с водным раствором хлорного железа.

Медная соль. Несколько капель 2-оксиметиленгексанона-3 встряхивались с насыщенным водным раствором ацетата меди. Мелкий темнозеленый осадок извлекался бензолом, вытяжка сушилась над сульфатом, бензол испарялся, остаток перекристаллизовывался из абсолютного спирта. Получены блестящие темнозеленые кристаллы с т. пл. 145°

Найдено %: C 53,25; H 6,96
$C_{14}H_{22}O_4Cu$. Вычислено %: C 52,89; H 6,97

2-Оксиметилен-5-метилгексанон-3. Получен аналогично из 12 *г* изобутил-β-диметиламиновинилкетона [1] и 22 *г* иодистого метила при нагревании при 100—110° в течение 3 *ч*. Выход 5,91 *г* (52% от теорет.). Вещество имеет следующие константы: т. кип. 66—68° (9 *мм*); n_D^{20} 1,4620; d_4^{20} 0,9467

Найдено %: C 67,37; 67,49; H 10,24; 10,26
$C_8H_{14}O_2$. Вычислено %: C 67,57; H 9,92

2-Оксиметилен-5-метилгексанон-3 — бесцветное масло со слабым запахом, не растворяется в воде, смешивается с органическими растворителями; при длительном хранении темнеет. Дает интенсивную фиолетовую окраску с водным раствором хлорного железа.

Медная соль получается аналогично. Блестящие темнозеленые кристаллы с т. пл. 161—162° (из абсолютного спирта)

Найдено %: C 55,57; 55,62; H 7,60; 7,46
$C_{16}H_{26}O_4Cu$. Вычислено %: C 55,55; H 7,45

2-Оксиметиленоктанон-3. Получен аналогично из 10 *г* амил-β-диметиламиновинилкетона и 17 *г* иодистого метила при нагревании при 110—120° в течение 2 *ч*. Выход 3,5 *г* (38% от теорет.). Вещество имеет следующие константы: т. кип. 99—101° (14 *мм*); n_D^{20} 1,4494; d_4^{20} 0,9428

Найдено %: C 62,56; 62,61; H 10,42; 10,51
$C_9H_{16}O_2$. Вычислено %: C 62,79; H 10,32

2-Оксиметиленоктанон-3 — бесцветное масло со слабым запахом, медленно темнеющее при хранении; дает интенсивную фиолетовую окраску с водным раствором хлорного железа.

Медная соль получается аналогично. Блестящие темнозеленые кристаллы с т. пл. 115° (из абсолютного спирта)

Найдено %: C 58,07; 58,26; H 8,25; 8,38
$C_{18}H_{34}O_4Cu$. Вычислено %: C 57,80; H 8,09

3-Оксиметилен-6-метилгептанон-4. Получен аналогично из 10 *г* изобутил-β-диметиламиновинилкетона и 20 *г* иодистого этила при нагревании до 110—120° в течение 4 *ч*. Выход 2,2 *г* (22% от теорет.). Вещество имеет следующие константы: т. кип. 92—93° (9 *мм*); n_D^{20} 1,4570; d_4^{20} 0,9405

Найдено %: C 62,47; 62,49; H 10,55; 10,59
$C_9H_{16}O_2$. Вычислено %: C 62,79; H 10,32

3-Оксиметилен-6-метилгептанон-4 — бесцветное масло со слабым запахом, медленно темнеющее при хранении; дает интенсивную фиолетовую окраску с водным раствором хлорного железа.

Медная соль — темнозеленое масло, не растворимое в воде, растворимое в органических растворителях.

Гидролиз 2-оксиметилен-5-метилгексанона-3. В перегонную колбу на 500 *мл* помещалось 5,2 *г* 2-оксиметилен-5-метилгексанона-3 и 250 *мл* 5%-ного водного раствора едкого натра. Смесь подвергалась медленной перегонке в течение 3 *ч*, причем с паром отгонялось бесцветное масло с приятным камфарным запахом. Дестиллат насыщался хлористым натрием, извлекался эфиром, вытяжки высушивались над сульфатом натрия. Перегонка остатка после отгонки растворителя дала 2,5 *г* изобутилэтилкетона (59% от теорет.) со следующими константами: т. кип. 134—136°; n_D^{20} 1,4064; d_4^{20} 0,8090; найдено *MR* 34,69; вычислено *MR* 34,53. Литературные данные для изобутилэтилкетона [8]: т. кип. 134,5—135°; d_4^{20} 0,829.

Семикарбазон. Получен обычным способом — бесцветные кристаллы с т. пл. 129—130° (из спирта). Литературные данные [9]: т. пл. 129°.

Часть водного щелочного раствора, оставшегося в перегонной колбе, фильтровалась, нейтрализовалась концентрированной соляной кислотой и подщелачивалась добавлением твердой соды. При добавлении к полученному раствору сулемы выпадал осадок каломели, что подтверждалось реакцией с аммиаком.

ВЫВОДЫ

1. Изучено взаимодействие алкил-β-диалкиламиновинилкетонов с иодистым метилом, приводящее после гидролиза реакционной смеси к оксиметиленкетонам. Эта реакция является новым методом синтеза оксиметиленкетонов.

2. Показано, что при увеличении радикала алкилирующего средства алкилирование диметиламиновинилкетонов идет труднее и выходы оксиметиленкетонов резко снижаются.

3. Строение полученных соединений доказано гидролизом.

4. Метод синтеза β-диалкиламиновинилкетонов из β-хлорвинилкетонов распространен на синтез арил-β-диалкиламиновинилкетонов.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
6. VII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. К. Кочетков, Изв. АН СССР, ОХН 1953, 991.
2. Н. К. Кочетков, Изв. АН СССР, ОХН 1954, 47.
3. L. Claisen, L. Fischer, Ber. 20, 219 (1887); L. Claisen, L. Meyerowitz, Ber. 22, 3273 (1889).
4. M. Montagne, M. Roch, C. r. 218, 679 (1944).
5. R. Mariella, J. Am. Chem. Soc. 69, 2670 (1947).
6. Н. К. Кочетков, А. Я. Хорлин, М. Я. Карпейский, ЖОХ 26, 595 (1956).
7. E. Benary, Ber. 63, 1573 (1930).
8. H. Wagner, J. prakt. Chem. [2], 44, 274 (1892).
9. R. Douris, C. r. 157, 57 (1912).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 6

А. Е. АРБУЗОВ и Ф. Г. ВАЛИТОВА

О ПИРОКАТЕХИНОВЫХ ЭФИРАХ ПИРОФОСФОРИСТОЙ КИСЛОТЫ

Эфиры субфосфорной и пирофосфорной кислот впервые в химически чистом виде были получены А. Е. Арбузовым и Б. А. Арбузовым в 1932 г. [1]. По разработанному методу им же удалось получить эфиры пирофосфористой кислоты. В данной работе излагаются результаты опытов получения диалкилпирокатехиновых эфиров пирофосфористой кислоты.

При действии эфирного раствора пирокатехинфосформонохлорида [2] на эфирный раствор диэтилфосфористого натрия, в атмосфере сухого азота, происходит реакция с слабым разогреванием и выделением белого осадка хлористого натрия. Предполагалось, что реакция должна протекать по следующему уравнению:

$$C_6H_4\langle O_2 \rangle PCl + NaOP(OC_2H_5)_2 \rightarrow C_6H_4\langle O_2 \rangle P-O-P(OC_2H_5)_2 + NaCl.$$

Однако при разгонке продуктов реакции вместо ожидаемого одного эфира мы получили две фракции — жидкую и кристаллическую.

Как показали дальнейшие исследования, жидкая фракция оказалась пирокатехиндиэтиловым эфиром пирофосфористой кислоты, представляющую собой бесцветную жидкость с характерным запахом, с т. кип. 115—116° (1 *мм*); d_4^{20} 1,1816; n_D^{20} 1,4800. Вторая высококипящая фракция после перегонки в приемнике вскоре закристаллизовалась в белую массу, легко расплывающуюся на воздухе: т. кип. 170—172° (1 *мм*); d_4^{20} 1,3107; n_D^{20} 1,5502. Точку плавления кристаллов, вследствие сильной гигроскопичности, определить не удалось. Результаты анализа на фосфор, а также молекулярная рефракция показывают, что кристаллическая фракция представляет собой дипирокатехиновый эфир пирофосфористой кислоты. Омылением эфира при нагревании с водой в запаянной трубке до 140° получен пирокатехин, количество которого близко к вычисленному. Выходы каждого эфира при расчете на исходный пирокатехинфосформонохлорид незначительны, не более 14%. Замена пирокатехинфосформонохлорида пирокатехинфосформонобромидом [3] не изменила выхода указанных эфиров.

При действии рассчитанного количества CuCl, CuBr и CuJ на пирокатехиндиэтиловый эфир пирофосфористой кислоты происходит разогревание смеси до 58° с образованием мёдообразной массы, которую не удалось очистить и подвергнуть анализу. При смешении CuCl, CuBr и CuJ с дипирокатехиновым эфиром пирофосфористой кислоты происходит повышение температуры смеси до 60° с образованием сначала мёдообразной, а при остывании — белой твердой массы, которая или совсем не растворяется в обычных растворителях, или же растворяется с разложением.

Попытка присоединения серы к указанным двум эфирам также не дала положительного результата. Продукт присоединения серы пирокатехин-

диэтилового эфира пирофосфористой кислоты был получен другим путем, по реакции:

$$(C_2H_5O)_2PONa + S \rightarrow (C_2H_5O)_2P(=S)-ONa$$

$$C_6H_4\begin{matrix}O\\ \\O\end{matrix}\!\!>PCl + NaOP(=S)(OC_2H_5)_2 \rightarrow C_6H_4\begin{matrix}O\\ \\O\end{matrix}\!\!>P-O-P(=S)(OC_2H_5)_2 + NaCl.$$

Полученный таким образом продукт представляет собой бесцветную, с неприятным запахом, в очищенном виде менее неприятным, жидкость, имеющую следующие константы: т. кип. 145—147°; d_4^{20} 1,2846; n_D^{20} 1,5229. Анализы на серу и на фосфор дали удовлетворительные результаты. При продолжительном стоянии, даже в запаянных ампулках, жидкость желтеет и одновременно выпадает сера.

Пирокатехиндиэтиловый эфир пирофосфористой кислоты при нагревании в запаянных трубках до 200° с трифенилбромметаном, взятым в отношении моль на моль, реагирует с выделением C_2H_5Br. После омыления продукта реакции слабой соляной кислотой в запаянных трубках при 200° в течение 4 *ч* получена трифенилметилфосфиновая кислота и пирокатехин.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение пирокатехиндиэтилового и дипирокатехинового эфиров пирофосфористой кислоты

В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой, прилито 250 *мл* сухого эфира и помещено 4,1 *г* металлического натрия в виде проволоки. Из капельной воронки постепенно прибавлен эфирный раствор 27 *г* свежеперегнанной диэтилфосфористой кислоты. Когда весь натрий прореагировал, при пропускании сухого азота и работе механической мешалки, по каплям приливался эфирный раствор 32 *г* пирокатехинфосформонохлорида. По истечении 4—5 *мин* от начала реакции наблюдалось появление белой мути и слабое разогревание реакционной колбы. По окончании реакции содержимое реакционной колбы нагревалось на водяной бане до кипения эфира в течение часа. Отстоявшийся эфирный слой на другой день был слит в перегонную колбу, а белый осадок трижды продекантирован свежим сухим эфиром. После удаления эфира оставшееся желто-зеленого цвета масло подвергалось перегонке из колбы Арбузова. После трехкратной перегонки получены две фракции: фракция I — бесцветная, подвижная жидкость с т. кип. 115—116° (1 *мм*); d_4^{20} 1,1816; n_D^{20} 1,4800; вес 7,02 *г*; выход 13,79% от теорет.; найдено *MR* 66,78; вычислено *MR* 67,17

Найдено %: P 22,83; 22,11
$C_{10}H_{14}O_5P_2$. Вычислено %: P 22,46

Фракция II после перегонки имела следующие константы: т. кип. 170—172° (1 *мм*); d_4^{20} 1,3107; n_D^{20} 1,5502; вес 7,5 *г*; выход 14,8%; найдено *MR* 71,47; вычислено *MR* 71,07

Найдено %: P 20,96; 20,63
$C_{12}H_8O_5P_2$. Вычислено %: P 21,08

При омылении 1,05 *г* фракции II в запаянной трубке при 140° получено 0,6 *г* кристаллического вещества с т. пл. 103° (температура плавления пирокатехина 104°). Вычислено для $C_{12}H_8O_5P_2$ 0,78 *г* пирокатехина.

Опыт был повторен с сохранением всех условий, только вместо пирокатехинфосформонохлорида был взят пирокатехинфосформонобромид. В итоге получены те же фракции без изменения выхода.

Действие трифенилбромметана на пирокатехиндиэтиловый эфир пирофосфористой кислоты

При нагревании 1 *г* пирокатехиндиэтилового эфира пирофосфористой кислоты с 1,17 *г* трифенилбромметана в запаянной трубке при 170—175° и омылении продукта реакции слабой соляной кислотой получена (после перекристаллизации из спирта) трифенилметилфосфиновая кислота с т. пл. 276°. В водном растворе после удаления воды получены кристаллы пирокатехина. Перекристаллизованные из бензола кристаллы плавились при 101°.

Получение монотиопирокатехиндиэтилового эфира пирофосфористой кислоты

К раствору рассчитанного количества натриевой соли диэтилового эфира тиофосфорной кислоты в бензине осторожно прибавлено 31 *г* пирокатехинфосформонохлорида. Реакция шла со слабым разогреванием; под конец колба нагревалась на водяной бане в течение часа. Отстоявшийся и продекантированный бензинный раствор продуктов реакции после отгонки растворителя перегонялся в вакууме. После двукратной перегонки получена фракция с т. кип. 145—147° (1 *мм*); d_4^{20} 1,2846; n_D^{20} 1,5229; вес 5,8 *г*, выход 10,6%; найдено *MR* 73,22; вычислено *MR* 72,89

Найдено %: P 19,65; 20,28
$C_{10}H_{14}O_5P_2$. Вычислено %: P 20,12

Найдено %: S 10,6; 10,19
$C_{10}H_{14}O_5P_2S$. Вычислено %: S 10,38

ВЫВОДЫ

1. Получены и изучены свойства пирокатехиндиэтилового и дипирокатехинового эфиров пирофосфористой кислоты.
2. Получено тиопроизводное пирокатехиндиэтилового эфира пирофосфористой кислоты.

Химический институт им. А. Е. Арбузова
Казанского филиала
Академии наук СССР

Поступило
13. VII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Арбузов и Б. А. Арбузов, ЖОХ **2**, 345 (1932).
2. А. Е. Арбузов и Ф. Г. Валитова, Изв. АН СССР, ОХН **1940**, 529; Труды Казан. химико-техн. ин-та им. С. М. Кирова, в. 8, 1940, стр. 12.
3. В. С. Абрамов и С. Н. Кофанов, Труды Казан. химико-техн. ин-та им. С. М. Кирова, в. 15, 1950, стр. 65.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 6

Т. Я. МЕДВЕДЬ и М. И. КАБАЧНИК

ПРОИЗВОДНЫЕ α-АМИНОАЛКИЛФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ. ЭФИРЫ α-ИЗОЦИАНАТОАЛКИЛФОСФИНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ

Изучение свойств аминоалкилфосфиновых и аминоалкилтиофосфиновых кислот и их производных показало, что вещества этого типа способны к различного рода превращениям, обусловленным наличием свободной аминогруппы. Один или оба водорода аминогруппы могут быть проалкилированы [1]; при исчерпывающем метилировании этих соединений получаются соответствующие фосфонбетаины [2]; при действии ангидридов или хлорангидридов кислот образуются N-ацильные производные [3]; при реакции с хлоругольными эфирами синтезируются фосфорорганические уретаны [4]; при реакции с арилизоцианатами образуются фосфорорганические производные мочевины [5].

В настоящем сообщении описываются фосфорорганические изоцианаты, полученные действием фосгена на эфиры аминоалкил- и аминоалкилтиофосфиновых кислот:

$$3\,RR'C(NH_2)PO(OR'')_2 + COCl_2 \rightarrow RR'C(N{=}C{=}O)PO(OR'')_2 + 2\,RR'C(NH_3Cl)PO(OR'')_2$$

Реакция протекает весьма энергично; наиболее удобно осуществлять ее в растворе толуола, при значительном избытке фосгена и температуре реакции, не превышающей 0°. Реакция была осуществлена с этиловыми эфирами α-аминоизопропилфосфиновой, α-аминоизопропилтиофосфиновой и α-аминобензилфосфиновой кислот. Были получены соответствующие фосфорорганические изоцианаты: этиловый эфир α-изоцианатоизопропилфосфиновой кислоты (I), соответствующее тиопроизводное (II) и этиловый эфир α-изоцианатобензилфосфиновой кислоты (III)

$$(CH_3)_2C(N{=}C{=}O)PO(OC_2H_5)_2 \quad (I)$$

$$(CH_3)_2C(N{=}C{=}O)PS(OC_2H_5)_2 \quad (II)$$

$$C_6H_5CH(N{=}C{=}O)PO(OC_2H_5)_2 \quad (III)$$

с выходами 96, 68 и 38% соответственно. Эти вещества представляют собой бесцветные подвижные жидкости, хорошо растворимые в органических растворителях и разлагающиеся водой. Одновременно получающиеся хлористоводородные соли исходных веществ (IV, V и VI) также были вы-

делены и охарактеризованы. При этом отметим, что соль (VI) была получена нами ранее [6]

$$\begin{array}{ccc} (CH_3)_2C(NH_3Cl)PO(OC_2H_5)_2 & (CH_3)_2C(NH_3Cl)PS(OC_2H_5)_2 & C_6H_5CH(NH_3Cl)PO(OC_2H_5)_2 \\ (IV) & (V) & (VI) \end{array}$$

При проведении реакции с вычисленным количеством фосгена образуются фосфорорганические производные мочевины:

$$4\,RR'C(NH_2)PO(OR'')_2 + COCl_2 \rightarrow O=C\begin{cases} NHRR'CPO(OR'')_2 \\ NHRR'CPO(OR'')_2 \end{cases} + 2\,RR'C(NH_3Cl)PO(OR'')_2$$

Так, действием фосгена на этиловый эфир α-аминоизопропилфосфиновой кислоты образуется вещество (VII).

Аналогичное производное тиомочевины (VIII) было получено при реакции того же исходного эфира с сероуглеродом

$$\begin{array}{cc} O=C\begin{cases} NHC(CH_3)_2PO(OC_2H_5)_2 \\ NHC(CH_3)_2PO(OC_2H_5)_2 \end{cases} & S=C\begin{cases} NHC(CH_3)_2PO(OC_2H_5)_2 \\ NHC(CH_3)_2PO(OC_2H_5)_2 \end{cases} \\ (VII) & (VIII) \end{array}$$

Полученные фосфорорганические изоцианаты, подобно другим изоцианатам, легко реагируют с аминами и спиртами. При реакции с аммиаком в эфирном растворе при комнатной температуре с хорошими выходами получаются монозамещенные фосфорорганические мочевины:

$$RR'C(N=C=O)PO(OR'')_2 + NH_3 \rightarrow O=C\begin{cases} NH_2 \\ NHRR'CPO(OR'')_2 \end{cases}$$

При действии аммиака на изоцианаты (I) и (II) были получены соответственные карбамидоалкилфосфиновые эфиры (IX) и (X),

$$\begin{array}{cc} O=C\begin{cases} NH_2 \\ NHC(CH_3)_2PO(OC_2H_5)_2 \end{cases} & O=C\begin{cases} NH_2 \\ NHC(CH_3)_2PS(OC_2H_5)_2 \end{cases} \\ (IX) & (X) \end{array}$$

представляющие собой бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде и спирте.

Фосфорорганические изоцианаты энергично реагируют с соответствующими им фосфорорганическими аминами. При сливании обоих компонентов происходит быстрое разогревание реакционной смеси, которая легко закристаллизовывается после охлаждения. Таким путем были получены вещества (VII) и (XI)

$$(CH_3)_2C(NH_2)PS(OC_2H_5)_2 + O=C=N\,C(CH_3)_2SP(OC_2H_5)_2 \rightarrow O=C\begin{cases} NHC(CH_3)_2PS(OC_2H_5)_2 \\ NHC(CH_3)_2PS(OC_2H_5)_2 \end{cases}$$

(XI)

При реакции с анилином была получена замещенная мочевина (XII), синтезированная нами ранее [5] действием фенилизоцианата на этиловый эфир α-аминоизопропилфосфиновой кислоты. Так же как с анилином, протекает реакция изоцианата (I) с паратолуидином; при этом был выделен эфир (XIII)

$$O=C\begin{matrix}\diagup NHC_6H_5\\ \diagdown NHC(CH_3)_2PO(OC_2H_5)_2\end{matrix}\qquad\qquad O=C\begin{matrix}\diagup NHC_6H_4CH_3\\ \diagdown NHC(CH_3)_2PO(OC_2H_5)_2\end{matrix}$$

(XII) (XIII)

При реакции изоцианата (I) с этиловым эфиром гликокола было получено соединение (XIV). Омылением последнего соляной кислотой получена трехосновная кислота (XV)

$$O=C\begin{matrix}\diagup NHCH_2COOC_2H_5\\ \diagdown NHC(CH_3)_2PO(OC_2H_5)_2\end{matrix}\qquad\qquad O=C\begin{matrix}\diagup NHCH_3COOH\\ \diagdown NHC(CH_3)_2PO(OH)_2\end{matrix}$$

(XIV) (XV)

Реакция фосфорорганических изоцианатов со спиртами приводит к соответствующим уретанам:

$$\begin{matrix}R & & N{=}C{=}O\\ & \diagdown\ \diagup & \\ & C & \\ & \diagup\ \diagdown & \\ R' & & PO(OR'')_2\end{matrix} + HOR''' \longrightarrow \begin{matrix}R & & NHCOOR'''\\ & \diagdown\ \diagup & \\ & C & \\ & \diagup\ \diagdown & \\ R' & & PO(OR'')_2\end{matrix}$$

С этиловым спиртом реакция протекает легко при сливании компонентов. Для завершения реакции достаточно 10—15-минутного нагревания на кипящей водяной бане. Полученный при этом уретан (XVI) был синтезирован нами ранее [4] действием этилового эфира хлоругольной кислоты на этиловый эфир α-аминоизопропилфосфиновой кислоты.

При реакции с гептиловым спиртом [синтез (XVII)] требуется нагревание на кипящей водяной бане в течение одного часа и присутствие триметиламина в качестве катализатора

$$\begin{matrix}CH_3 & & NHCOOC_2H_5\\ & \diagdown\ \diagup & \\ & C & \\ & \diagup\ \diagdown & \\ CH_3 & & PO(OC_2H_5)_2\end{matrix}\qquad\qquad\begin{matrix}CH_3 & & NHCOOC_7H_{15}\\ & \diagdown\ \diagup & \\ & C & \\ & \diagup\ \diagdown & \\ CH_3 & & PO(OC_2H_5)_2\end{matrix}$$

(XVI) (XVII)

Этилмеркаптан реагирует только в присутствии катализатора — триметиламина — и при длительном нагревании реакционной смеси в запаянной трубке на кипящей водяной бане. Таким путем были получены тиоуретаны (XVIII) и (XIX)

$$\begin{matrix}CH_3 & & NHCOSC_2H_5\\ & \diagdown\ \diagup & \\ & C & \\ & \diagup\ \diagdown & \\ CH_3 & & PO(OC_2H_5)_2\end{matrix}\qquad\qquad\begin{matrix}CH_3 & & NHCOSC_2H_5\\ & \diagdown\ \diagup & \\ & C & \\ & \diagup\ \diagdown & \\ CH_3 & & PS(OC_2H_5)_2\end{matrix}$$

(XVIII) (XIX)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакция фосгена с этиловым эфиром α-аминоизопропилфосфиновой кислот [синтез (I) и (IV)]. В круглодонную колбу с мешалкой, капельной воронкой, термометром и обратным холодильником помещено 40 *мл* толуола, содержащего 19 *г* (0,19 *мол*) фосгена. Раствор охлажден до —4, —5° и при перемешивании к нему прибавлено 14,7 *г* (0,075 *мол*) этилового эфира α-аминоизопропилфосфиновой кислоты в 15 *мл* толуола. Прибавление продолжалось около часа. Температура реакционной смеси поддерживалась в пределах от 0 до —5°. Смесь перемешивалась при этой же температуре еще в течение 4 *ч*, после чего постепенно доводилась до комнатной температуры и оставлялась на ночь. Выпавшая хлористоводородная соль отфильтровывалась. После перекристаллизации из абсолютного этилового спирта были получены 9,7 *г* бесцветных кристаллов (IV) с т. пл. 140°

Найдено %:	C 36,6; 36,8;	H 8,5; 8,4;	P 13,5; 13,5;	N 6,1; 5,9;	Cl 15,3; 15,5
$C_7H_{19}PNO_3Cl$. Вычислено %:	C 36,3;	H 8,3;	P 13,4;	N 6,1	Cl 15,3

От фильтрата в вакууме были отогнаны фосген и толуол, а остаток перегонялся. После двух перегонок была выделена фракция с т. кип. 75—77° (3 *мм*); 5,4 *г* (I); n_D^{20} 1,4349; d_4^{20} 1,1014; найдено *MR* 52,4; вычислено *MR* 52,7. Эфир (I)— бесцветная подвижная жидкость, растворяющаяся в органических растворителях, медленно разлагающаяся водой; выход 96%

Найдено %:	C 42,9; 43,2;	H 7,5; 7,5;	N 6,2; 6,2;	P 14, 2; 14,2
$C_8H_{16}PO_4N$. Вычислено %:	C 43,4;	H 7,3;	N 6,3;	P 14,1

Реакция фосгена с этиловым эфиром α-аминоизопропилтиофосфиновой кислоты [синтез (II) и (V)]. Синтез проводился аналогично предыдущему: из 37 *г* (0,37 *мол*) фосгена в 60 *мл* толуола и 31,7 *г* (0,15 *мол*) этилового эфира аминоизопропилтиофосфиновой кислоты в 10 *мл* толуола. После окончания реакции смесь оставалась прозрачной и бесцветной. Фосген и толуол были отогнаны в вакууме. При охлаждении остатка соляной смесью он частично закристаллизовался. Кристаллы были отфильтрованы и перекристаллизованы из петролейного эфира. Получено 18 *г* вещества с т. пл. 108° (V)

Найдено %:	C 33,8; 33,8;	H 7,7; 7,6;	P 12,6; 12,5;	Cl 14,5; 14,4
$C_7H_{19}NPO_2SCl$. Вычислено %:	C 33,9;	H 7,7;	P 12,5;	Cl 14,3

Фильтрат был расфракционирован в вакууме. После двух перегонок была выделена фракция с т. кип. 71—74° (3 *мм*); 8,1 *г* (II); n_D^{20} 1,4778; d_4^{20} 1,1102; найдено *MR* 60,5; вычислено *MR* 60,2; выход 68%. Соединение— бесцветная подвижная жидкость, легко разлагается водой, хорошо растворяется в органических растворителях

Найдено %:	P 13,3; 13,3
$C_8H_{16}NPO_3S$. Вычислено %:	P 13,1

Реакция фосгена с этиловым эфиром α-аминобензилфосфиновой кислоты [синтез (III) и (VI)]. Было взято 11 *г* (0,11 *мол*) фосгена в 40 *мл* толуола и 5,5 *г* (0,022 *мол*) этилового эфира аминобензилфосфиновой кислоты в 6 *мл* толуола. Выпавшая хлористоводородная соль отфильтрована. После перекристаллизации из этилового спирта получено 7,5 *г* бесцветного кристаллического вещества с т. пл. 157—158° (VI). Это вещество было охарактеризовано ранее [6]. Температура плавления смешанной пробы 157°.

Из фильтрата получено вещество (III) с т. кип. 131—134° (2 *мм*); 0,72 *г*; n_D^{20} 1,5052; d_4^{20} 1,1825; найдено *MR* 67,5; вычислено *MR* 67,6; выход 36%. Бесцветная жидкость, легко разлагается водой, растворяется в органических растворителях

Найдено %: C 54,1; 54,0; H 5,9; 6,1; P 11,3; 11,4; N 4,8; 4,9
$C_{12}H_{16}NPO_4$. Вычислено %: C 53,3; H 6,0; P 11,5; N 5,2

При пропускании сухого аммиака в эфирный раствор вещества выпадает бесцветный кристаллический осадок этилового эфира α-карбамидобензилфосфиновой кислоты с т. пл. 148—150°.

Реакция вычисленного количества фосгена с этиловым эфиром α-аминоизопропилфосфиновой кислоты [синтез (VII)]. Опыт проводился в том же приборе. В колбу было помещено 9,8 *г* (0,05 *мол*) этилового эфира α-аминоизопропилфосфиновой кислоты и 10 *мл* толуола. Смесь была охлаждена до 0° и к ней постепенно прибавлено 1,25 *г* (0,0125 *мол*) фосгена, растворенного в 4 *мл* толуола. Температура реакционной смеси поддерживалась 0, +5°. Затем реакционная смесь перемешивалась еще в течение одного часа при 20°, после чего выпавший осадок был отфильтрован. Вещество перекристаллизовано из абсолютного этилового спирта. Получены бесцветные кристаллы соли (IV) с т. пл. 140° (3,3 *г*). От фильтрата, полученного после отделения осадка, отгонялся фосген и толуол. Остаток на следующий день закристаллизовался. После трехкратной перекристаллизации из петролейного эфира получен 1 *г* бесцветных иголок с т. пл. 72—73°; выход 20%

Найдено %: C 43,3; 43,6; H 8,4; 8,4; P 14,9; 15,0; N 6,7; 6,8
$C_{15}H_{34}N_2P_2O_7$. Вычислено %: C 43,3; H 8,3; P 14,9; N 6,7

Вещество растворимо в воде, в спирте, эфире, бензоле и других органических растворителях.

Реакция сероуглерода с этиловым эфиром α-аминоизопропилфосфиновой кислоты [синтез (VIII)]. 7,8 *г* (0,04 *мол*) этилового эфира α-аминоизопропилфосфиновой кислоты, 4,5 *г* (0,06 *мол*) сероуглерода и 10 *мл* эфира были помещены в колбу с притертой пробкой и оставлены стоять при комнатной температуре. Через две недели выпавший осадок был отфильтрован и промыт эфиром. После перекристаллизации из абсолютного спирта получено 1,6 *г* бесцветного кристаллического вещества с т. пл. 273—274°

Найдено %: C 36,4; 36,5; H 8,3; 8,5; N 8,4; 8,2; P 18,5; 18,3
$C_5H_{14}NPO_3$. Вычислено %: C 35,9; H 8,5; N 8,4; P 18,5

Анализ соответствует моноэтиловому эфиру α-аминоизопропилфосфиновой кислоты. Фильтрат, густая сиропообразная жидкость, после стояния в течение еще двух недель закристаллизовался. После промывки кристаллов эфиром получено 2,3 *г* вещества с т. пл. 97—98°; выход 25%

Найдено %: C 41,6; 41,6; H 7,8; N 6,5; 6,4; S 7,6; 7,6
$C_{15}H_{34}N_2P_2O_6S$. Вычислено %: C 41,6; H 7,9; N 6,5; S 7,4

Реакция этилового эфира α-изоцианатоизопропилфосфиновой кислоты с аммиаком [синтез (IX)]. 0,7 *г* изоцианата (I) растворено в 7 *мл* эфира, и в раствор, охлажденный до 0°, пропускался сухой аммиак. Выпавшие бесцветные кристаллы отфильтрованы. Получено 0,65 *г* вещества с т. пл. 138—139°; выход 86%

Найдено %: C 39,9; 39,9; H 8,1; 8,0; P 13,0; 13,2; N 11,8; 11,9
$C_8H_{19}PN_2O_4$. Вычислено %: C 40,3; H 8,1; P 13,1; N 11,8

Вещество хорошо растворяется в воде, спирте, не растворяется в серном и петролейном эфире.

Реакция этилового эфира α-изоцианатоизопропилтиофосфиновой кислоты с аммиаком [синтез (X)]. Реакция проводилась подобно предыдущей с 1 *г* изоцианата (II) и сухим аммиаком. После испарения эфира до 1/3 первоначального объема из раствора выпал белый кристаллический осадок. Получено 0,6 *г* вещества с т. пл. 104—106°; выход 61%

	Найдено %:	C 37,9; 38,1;	H 7,6; 7,6;	N 10,9; 11,0;	P 11,9; 11,9;	S 12,2; 12,2
$C_8H_{19}N_2PO_3S$.	Вычислено %:	C 37,8;	H 7,6;	N 11,0;	P 12,2;	S 12,6

Реакция этилового эфира α-изоцианатоизопропилфосфиновой кислоты с этиловым эфиром α-аминоизопропилфосфиновой кислоты [синтез (VII)]. К 0,33 *г* (0,0017 *мол*) этилового эфира аминоизопропилфосфиновой кислоты прибавлено 0,46 *г* (0,0021 *мол*) изоцианата (I); температура реакционной смеси при этом поднялась до 45°. Затем смесь нагревалась в течение 3 *мин* на кипящей водяной бане. После охлаждения смесью льда и соли и потирания стеклянной палочкой смесь закристаллизовалась. После перекристаллизации из петролейного эфира получено 0,5 *г* бесцветных кристаллов с т. пл. 73—74°; выход 71,5%. Температура плавления смешанной пробы с веществом, полученным в реакции с фосгеном, та же.

Реакция этилового эфира α-изоцианатоизопропилтиофосфиновой кислоты с этиловым эфиром α-аминоизопропилтиофосфиновой кислоты [синтез (XI)]. Реакция проводилась подобно предыдущей с 2,1 *г* (0,01 *мол*) этилового эфира аминоизопропилтиофосфиновой кислоты и 3 *г* (0,0125 *мол*) изоцианата (II). После перекристаллизации из небольшого количества петролейного эфира получено 2,8 *г* бесцветного вещества с с т. пл. 72—73°; выход 62%

Найдено %:	C 40,2; 40,2;	H 7,7; 7,7;	S 13,6; 13,6;	P 13,4; 13,7;
	N 6,2; 6,1			
Вычислено %:	C 40,2;	H 7,7;	S 14,3;	P 13,8;
	N 6,3			

…илового эфира α-изоцианатоизопропилфосфиновой кислоты …интез (XII)]. Реакция проводилась подобно предыдущей …*мол*) анилина и 1,1 *г* (0,005 *мол*) изоцианата (I). Кристаллы …лейным эфиром и перекристаллизованы из абсолютного …та. Получено 1,1 *г* бесцветного кристаллического вещества …38°; выход 73%. Это же вещество, полученное ранее [3] …лизоцианата на этиловый эфир α-аминоизопропилфосфи…имело т. пл. 139—140°. Температура плавления смешанной

…ового эфира α-изоцианатоизопропилфосфиновой кислоты …ом [синтез (XIII)]. К 0,70 *г* (0,0065 *мол*) паратолуидина прибавлено 1,1 *г* (0,005 *мол*) изоцианата (I); температура …еси поднялась при этом от 20 до 27° и реак… закристаллизовалась. Вещество промыто петролейным …ром и перекристаллизовано из абсолютного этилового спирта. Получено 1,1 *г* бесцветных кристаллов с т. пл. 157—158°; выход 68%

	Найдено %:	C 54,8; 54,9;	H 7,8; 7,7;	P 9,3; 9,1;	N 8,4; 8,3
$C_{15}H_{25}N_2PO_4$.	Вычислено %:	C 54,9;	H 7,7;	P 9,4;	N 8,5

Реакция этилового эфира α-изоцианатоизопропилфосфиновой кислоты с этиловым эфиром гликокола (синтез (XIV)]. При прибавлении к 2,1 *г* (0,02 *мол*) этилового эфира гликокола 4,22 *г* (0,019 *мол*) изоцианата (I) температура поднялась до 105°. После охлаждения смесь закристаллизовалась. Вещество было промыто петролейным эфиром и перекристаллизо-

вано из смеси абсолютного этилового спирта и петролейного эфира. Получено 5,9 *г* бесцветных кристаллов с т. пл. 82—83°; выход 96%

Найдено %: N 8,4; 8,4; P 9,6; 9,5
$C_{12}H_{25}N_2PO_6$. Вычислено %: N 8,6; P 9,6

Омыление эфира (XIV) соляной кислотой. 2 *г* вещества, полученного в предыдущем опыте, и 50 *мл* соляной кислоты (1 : 1) кипятились с обратным холодильником в течение $4^1/_2$ *ч*. Соляная кислота отогнана в вакууме, а сухой остаток перекристаллизован из воды. Получено 0,6 *г* бесцветных кристаллов с т. пл. 127—128°. Вещество кристаллизуется с одной молекулой воды

Найдено %: C 27,8; 27,9; H 6,1; 5,9; N 10,8; 10,6
$C_6H_{13}N_2PO_6 \cdot H_2O$. Вычислено %: C 27,9; H 5,9; N 10,8

Реакция этилового эфира α-изоцианатоизопропилфосфиновой кислоты с этиловым спиртом [синтез (XVI)]. К 5 *мл* абсолютного этилового спирта прибавлено 1,1 *г* изоцианата (I); температура реакционной смеси поднялась от 20 до 25°. Затем смесь нагрета 15 *мин* на кипящей водяной бане. Избыток спирта отогнан, а остаток перегонялся в вакууме. Получено 0,77 *г* бесцветной подвижной жидкости с т. кип. 110—111° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4508; выход 58%. Это вещество, полученное нами ранее [4], имело т. кип. 110—112°(2 *мм*); n_D^{20} 1,4519.

Реакция этилового эфира α-изоцианатоизопропилфосфиновой кислоты с гептиловым спиртом [синтез (XVII)]. Смесь 2,2 *г* изоцианата (I), 3,5 *г* гептилового спирта и 0,5 *мл* раствора триметиламина в эфире нагревалась в течение часа на кипящей водяной бане. Затем избыток спирта был отогнан, а остаток перегонялся в вакууме. Выделена фракция с т. кип. 158—159° (2 *мм*); 2,1 *г*; n_D^{20} 1,4517; d_4^{20} 1,0351; найдено *MR* 87,8; вычислено *MR* 87,6; выход 62%

Найдено %: C 53,4; 53,3; H 9,7; 9,6; P 9,0; 9,0
$C_{15}H_{32}PO_5N$. Вычислено %: C 53,4; H 9,6; P 9,2

Реакция этилового эфира α-изоцианатоизопропилфосфиновой кислоты с этилмеркаптаном [синтез (XVIII)]. 5 *г* изоцианата (I),7 *г* этилмеркаптана и 1,0 *мл* эфирного раствора триметиламина нагревались в запаянной стеклянной трубке в течение 8 *ч* на кипящей водяной бане. После отгонки избытка этилмеркаптана остаток в колбе закристаллизовался. Вещество было перекристаллизовано из петролейного эфира. Получено 3 *г* бесцветных кристаллов с т. пл. 64—65°; выход 47%

Найдено %: C 42,0; 42,3; H 7,7; 7,6; S 11,3; 11,2; P 10,4; 10,3; N 4,8; 4,7
$C_{10}H_{22}NPSO_4$. Вычислено %: C 42,4; H 7,8; S 11,3; P 10,9. N 4,9

Вещество хорошо растворимо в воде, спирте, бензоле и других органических растворителях.

Реакция этилового эфира α-изоцианатоизопропилтиофосфиновой кислоты с этилмеркаптаном (синтез (XIX)]. 5 *г* изоцианата (II), 6,5 *г* этилмеркаптана и 1,0 *мл* эфирного раствора триметиламина нагревались в запаянной стеклянной трубке на кипящей водяной бане в течение 8 *ч*. От реакционной смеси был отогнан избыток этилмеркаптана, а остаток перегонялся в вакууме. Была выделена фракция с т. кип. 132—133° (3 *мм*); 3,1 *г*; n_D^{20} 1,5075; d_{20}^4 1,1361; найдено *MR* 78,5; вычислено *MR* 78,4; выход 50%

Найдено %: C 39,6; 39,6; H 7,3; 7,2; P 10,8; 10,8; N 4,5; 4,3
$C_{10}H_{22}NPS_2O_3$. Вычислено %: C 40,1; H 7,4; P 10,3; N 4,7

ВЫВОДЫ

1. Осуществлен синтез эфиров α-изоцианатоалкилфосфиновых кислот и изучены их превращения.

2. На примере эфиров α-аминоизопропилфосфиновой и тиофосфиновой кислот и эфиров аминобензилфосфиновой кислоты показано, что при реакции фосгена с эфирами α-аминофосфиновых кислот образуются, в зависимости от условий, соответствующие изоцианаты или симметрично замещенные мочевины.

3. Эфиры α-изоцианатоалкилфосфиновых кислот при действии аммиака образуют соответствующие несимметричные мочевины, при действии спиртов — уретаны, при действии аминов — соответственно замещенные мочевины, а при действии меркаптанов — тиоуретаны.

4. Действие сероуглерода на эфир α-аминоизопропилфосфиновой кислоты приводит к двузамещенной тиомочевине.

Институт элементоорганических соеденений
Академии наук СССР

Поступило
13. V. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Я. Медведь и М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 1048.
2. Т. Я. Медведь и М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, ОХН 1951, 620; М. И. Кабачник и Т. Я. Медведь, Изв. АН СССР, ОХН 1953, 1126.
3. Т. Я. Медведь и М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 1043.
4. Т. Я. Медведь и М. И. Кабачник, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 327.
5. Т. Я. Медведь и М. И. Кабачник, ДАН 99, № 5, 765 (1954).
6. М. И. Кабачник и Т. Я. Медведь, ДАН 83, № 5, 689 (1952); Изв. АН СССР, ОХН 1953, 868.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 6

Б. М. МИХАЙЛОВ, Т. К. КОЗМИНСКАЯ, А. Н. БЛОХИНА и Т. А. ЩЕГОЛЕВА

БОРОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

СООБЩЕНИЕ 10. О КОМПЛЕКСНОЙ ПРИРОДЕ СОЛЕЙ БОРОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ

Недавно одним из нас и Вавером [1] были получены соли дифенилборной кислоты, представляющие собой производные четырехвалентного отрицательно заряженного бора [1]

$$[(C_6H_5)_2B(OH)_2]M, \qquad (I)$$

$$M = Na, K, NH_4.$$

Это наблюдение навело нас на мысль исследовать природу солей других борорганических кислот и выяснить, обусловлено ли комплексное строение солей дифенилборной кислоты особенностями строения самой кислоты или оно присуще и другим органическим производным борной кислоты общей формулы $RB(OH)_2$.

По вопросу солеобразования в ряду арилборных кислот имеется работа Михаэлиса и Беккера [2], согласно которой фенилборная кислота образует с едким натром среднюю соль состава $C_6H_5B(ONa)_2$, а с гидратом окиси кальция дает кислую соль состава $(C_6H_5BO_2H)_2$ Ca. Проведенное нами исследование показало ошибочность заключений Михаэлиса и Беккера о природе солей фенилборной кислоты как производных трехвалентного бора. Было найдено, что если смешать в водном растворе равномолекулярные количества фенилборной кислоты и едкого натра, упарить раствор и перекристаллизовать остаток из смеси метанола и бензола, то получается натриевая соль, отвечающая составу комплексной соли фенилбореневой кислоты (II) *

$$[C_6H_5B(OH)_3]\ Na. \qquad (II)$$

При смешении в водном растворе фенилборной кислоты и едкого натра в отношении 1 : 2 получается та же комплексная соль (II), а не средняя соль $C_6H_5B(ONa)_2$. Остаток после упаривания водного раствора исходной кислоты и щелочи не представляет собой однородного вещества, а является смесью едкого натра и соли фенилбореневой кислоты (II). Выделение соли (II) в данном случае более затруднительно, так как ее растворимость в различных растворителях близка к растворимости едкого натра, но все же последовательными кристаллизациями удалось получить соль (II) в аналитически чистом виде. Михаэлис и Беккер не кристаллизовали продукт, полученный упариванием водного раствора кислоты и щелочи в отношении 1 : 2, а непосредственно его анализировали.

Кальциевая соль, образуемая фенилборной кислотой, была получена кипячением водно-спиртового раствора кислоты с гидроокисью кальция

* Комплексные борорганические кислоты $[RB(OH)_3]H$ рассматриваются как производные кислоты $[B(OH)_4]H$, которую мы называем бореневой кислотой.

и последующим упариванием раствора. Перекристаллизованная соль по данным анализа представляет собой производное фенилборениевой кислоты [(III)M = Ca]

$$[C_6H_5B(OH)_3]_2M. \qquad (III)$$

При действии на кальциевую соль (III) углекислого газа образуется фенилборная кислота, а потому Михаэлис и Беккер, прибегая к обработке углекислым газом водного раствора реагентов, вообще не могли получить кальциевой соли фенилборной кислоты. Бариевая соль, образующаяся действием гидроокиси бария на фенилборную кислоту, имеет такое же строение, как и кальциевая соль [(III)M=Ba].

Кроме солей фенилборной кислоты были изучены соли щелочных металлов, образуемые *о*-толил-, *p*-бромфенил-, *p*-анизил- и α-нафтилборной кислотами. Соли этих кислот получались аналогично солям фенилборной кислоты и очищались кристаллизацией. Все они, подобно солям фенилборной кислоты, оказались комплексными солями фенилборениевых кислот (IV)

$$[ArB(OH)_3]M \qquad (IV)$$

$$Ar = p\text{-}CH_3C_6H_4\text{—},\ p\text{-}CH_3OC_6H_4\text{—},\ p\text{-}BrC_6H_4\text{—},$$
$$\alpha\text{-}C_{10}H_7\text{—};\ M = Na, K.$$

Из солей алкилборных кислот в литературе описана натриевая соль н. бутилборной кислоты, которой придается строение кислой соли, содержащей 0,5 молекулы кристаллизационной воды—$n\text{-}C_4H_9BO_2HNa \cdot {}^1/_2H_2O$ [3]. В действительности натриевая соль н. бутилборной кислоты имеет иной состав и строение. Именно она представляет собой, как и соли арилборных кислот, производное комплексной н. бутилборениевой кислоты (V)

$$[n\text{-}C_4H_9B(OH)_3]Na. \qquad (V)$$

Из изложенного вытекает, что, вопреки сложившимся представлениям, борорганические кислоты в реакциях с основаниями проявляют себя не как водородные кислоты — доноры протонов

$$RB(OH)_2 + OH^- \rightarrow RB\begin{matrix} \diagup O^- \\ \diagdown OH \end{matrix} + H_2O,$$

а как акцепторы гидроксильных ионов:

$$RB(OH)_2 + OH^- \rightarrow [RB(OH)_3]^-.$$

Образующиеся при этом соли представляют собой комплексные соединения — соли замещенных борениевых кислот с четырехвалентным отрицательно заряженным бором.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анализ солей производился по Виттигу [4]. Содержание щелочного и щелочно-земельного металла определялось титрованием кислотой водных или водно-спиртовых растворов солей в присутствии бромкрезолпурпурного, а содержание бора определялось титрованием в присутствии маннита борной кислоты, образующейся при разложении соли действием сулемы. Раствор соли после обработки сулемой имел нейтральную реакцию, что указывало на соотношение 1 : 1 арильных групп и металла.

1. Натриевая соль фенилборениевой кислоты

а) 1,22 *г* (0,01 *мол*) фенилборной кислоты растворялись в 5 *мл* 2 *N* NaOH (0,01 *мол*) и профильтрованный раствор упаривался в вакууме без

доступа углекислого газа. При кристаллизации остатка из смеси метанола с бензолом получается соль в виде мелких иголочек

Найдено %: Na 14,06; 14,05; B 6,47
$[C_6H_5B(OH)_3]Na$. Вычислено %: Na 14,20; B 6 68

б) 1,83 *г* фенилборной кислоты (0,015 *мол*) растворялись в 15 *мл* 2 *N* едкого натра (0,03 *мол*) и раствор упаривался досуха. Остаток дважды кристаллизовался из смеси воды (7 *мл*) и ацетона (50 *мл*) и затем из смеси метанола (2,5 *мл*) и бензола (40 *мл*). Получено 1,5 *г* вещества.

Найдено %: Na 13,92; 14,12
$C_6H_5B(OH)_3Na$. Вычислено %: Na 14,20
$C_6H_5B(ONa)_2$. Вычислено %: Na 27,72

2. Кальциевая соль фенилборениевой кислоты

Смесь 2,44 *г* фенилборной кислоты (0,02 *мол*), 0,8 *г* гидрата окиси кальция (0,01 *мол*), 120 *мл* воды и 60 *мл* метилового спирта кипятилась при перемешивании в течение 3 *ч*. Горячий раствор фильтровался и упаривался досуха; остаток кристаллизовался из смеси воды (100 *мл*) и ацетона (100 *мл*)

Найдено %: Ca 12,47; 12,71; B 6,64
$[C_6H_5B(OH)_3]_2Ca$. Вычислено %: Ca 12,58; B 6,80

1,3 *г* полученной кальциевой соли фенилборной кислоты растворялись в 100 *мл* смеси воды и метилового спирта (1 : 1). Раствор насыщался углекислым газом. Выделившийся осадок (0,35 *г*) не содержал органических примесей. Фильтрат был упарен досуха. Получено 0,83 *г* фенилборной кислоты с т. пл. 214—216°.

3. Бариевая соль фенилборениевой кислоты

1 *г* фенилборной кислоты (0,008 *мол*), 1,3 *г* $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ (0,004 *мол*) и 25 *мл* воды нагревались до кипения в течение 15 *мин*; теплый раствор фильтровался, и фильтрат концентрировался на водяной бане в вакууме (без доступа CO_2) до объема 10 *мл*. Выделившаяся в виде шестигранных пластинок бариевая соль анализировалась на содержание металла путем 14-минутного нагревания водного раствора соли с небольшим избытком кислот и обратным оттитровыванием кислоты, не вошедшей в реакцию:

Найдено %: Ba 32,74; B 5,23
$[C_6H_5B(OH)_3]_2Ba$. Вычислено %: Ba 33,07; B 5,21

4. Натриевая соль *p*-анизилборениевой кислоты

1 *г* *p*-анизилборной кислоты (0,0066 *мол*) растворялся в 1 *N* NaOH (0,0066 *мол*). Остаток после упаривания профильтрованного раствора кристаллизовался из смеси воды (10 *мл*) и ацетона (40 *мл*)

Найдено %: Na 12,11; 12,09; Ba 5,56; 5,66
$CH_3OC_6H_4B(OH)_3Na$. Вычислено %: Na 12,00; Ba 5,63.

5. Натриевая соль *p*-бромфенилборениевой кислоты

2 *г* (0,01 *мол*) *p*-бромфенилборной кислоты растворялись в 1 *N* NaOH (0,01 *мол*). Остаток после упаривания профильтрованного раствора кристаллизовался из смеси метанола и бензола. Соль образует мелкие иглы.

Найдено %: Na 9,45; 9,37; B 4,31; 4,41
$[BrC_6H_4B(OH)_3]Na$. Вычислено %: Na 9,55; B 4,49

6. Калиевая соль *p*-бромфенилборениевой кислоты

Соль получена в описанных выше условиях

Найдено %: K 15,20; 15,14; B 4,08; 4,21
$[BrC_6H_4B(OH)_3]K$. Вычислено %: K 15,22; B 4,21

7. Натриевая соль *o*-толилборениевой кислоты

Соль получена в описанных выше условиях

Найдено %: Na 13,24; 13,20; B 5,98; 6,07
$[CH_3C_6H_4B(OH)_3]Na$. Вычислено %: Na 13,07; B 6,14

8. Натриевая соль α-нафтилборениевой кислоты

Соль получена, как описано выше

Найдено %: Na 10,64; 10,45; B 5,02; 5,15
$[C_{10}H_7B(OH)_3]Na$. Вычислено %: Na 10,84; B 5,10

9. Натриевая соль н.бутилборениевой кислоты

2 *г* (0,02 *мол*) н.бутилборной кислоты растворялись в 10 *мл* 20%-ного NaOH. К полученному раствору прибавлялось 30—40 *мл* насыщенного раствора щелочи; выделившийся осадок отфильтровывался, высушивался на воздухе и растворялся в 20 *мл* абсолютного спирта. К профильтрованному раствору прибавлялось 100 *мл* ацетона. Выделившаяся соль отфильтровывалась, промывалась эфиром и высушивалась в вакуум-эксикаторе.

Найдено %: Na 16,22; 16,19; B 7,58; 7,66
$[C_4H_9B(OH)_3]Na$. Вычислено %: Na 16,21; B 7,62

ВЫВОДЫ

Вопреки сложившимся представлениям, борорганические кислоты в реакциях с основаниями проявляют себя не как водородные кислоты — доноры протонов, а как акцепторы гидроксильных ионов. Образующиеся при этом соли представляют собой комплексные соединения с четырехвалентным отрицательно заряженным бором $[RB(OH)_3]M$.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
30. V. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. М. Михайлов и В. А. Вавер, ДАН **102**, 531 (1955).
2. A. Michaelis u. P. Becker, Ber. **15**, 181 (1882).
3. H. Snyder, J. Kuck, J. Johnson, J. Am. Chem. Soc. **60**, 105 (1938).
4. G. Wittig, G. Keicher, A. Ruckert, P. Raff, An. **563**, 120 (1949).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 6

П. М. АРОНОВИЧ, Н. К. БЕЛЬСКИЙ и Б. М. МИХАЙЛОВ

О ДЕЙСТВИИ АКТИВНОГО АЗОТА НА ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА

СООБЩЕНИЕ 2

В сообщении 1 [1] было описано действие активного азота на некоторые органические соединения и было показано, что ароматические углеводороды образуют при этом цианистый водород и твердое полимерное вещество. При дальнейшем изучении реакции активного азота с бензолом удалось выделить и идентифицировать еще три продукта реакции — фенилизонитрил, бензонитрил и пиридин. Образование двух первых веществ было предположено еще давно [2] на основании запаха реакционной смеси. Но присутствие пиридина в продуктах реакции между активным азотом и бензолом явилось неожиданным. Образование этого вещества можно было бы объяснить тем, что при столкновении с атомами азота молекула бензола претерпевает глубокое расщепление, в результате которого образуются осколки, содержащие один или два углеродных атома. Эти частицы (молекулы или радикалы) при реакции с цианистым водородом дают пиридин, аналогично образованию пиридина из ацетилена и цианистого водорода. Если бы это предположение было правильным, то при действии активного азота на другие ароматические углеводороды, например на нафталин, также должен был бы получаться пиридин. Однако спектроскопическое исследование продуктов реакции активного азота и нафталина показало отсутствие в них пиридина, но обнаружило наличие хинолина и изохинолина.

Полученные результаты, а также ранее сделанные наблюдения, позволяют нам высказать некоторые соображения о механизме взаимодействия активного азота и ароматических углеводородов. Учитывая, что в реакционном сосуде наблюдается интенсивное фиолетовое свечение, характерное для радикала циана [3], а в продуктах реакции обнаруживается цианистый водород и лишь следы дициана [1], можно считать, что вначале образуется циан, который позже превращается в цианистый водород. Получение последнего может происходить путем захвата водорода из ароматического ядра, а также соединением радикала циана с атомарным водородом, наличие которого в реакционной смеси доказано образованием стеариновой кислоты из олеиновой [1] и насыщенных углеводородов из ненасыщенных [4].

При первичном столкновении атома азота с молекулой бензола образуются, вероятно, радикалы C_6H_5 и NH. Последний, реагируя далее с активным азотом, дает молекулу азота и атомарный водород. Из фенильного радикала при дальнейшем действии на него азота образуются циан и остаток C_5H_5. Последний, при столкновении с атомом азота, образует пиридин, но так как длительность жизни остатка C_5H_5 должна быть чрезвычайно короткой, то и вероятность получения пиридина весьма мала. В основном, C_5H_5 подвергается дальнейшему распаду, давая ненасыщенные соединения или соответствующие радикалы, которые вступают в ре-

акцию совместной полимеризации с цианом или цианистым водородом, образуя осадок на стенках реакционного сосуда.

Образование фенилизонитрила и бензонитрила происходит, очевидно, при столкновении радикалов фенила и циана

Можно было также предполагать, что радикал NH, образовавшийся в результате первичного столкновения азота с бензолом, реагируя с водородом и фенильным радикалом (при любой последовательности реакций), образует анилин. Однако анилин не удалось обнаружить в реакционной смеси.

Взаимодействие нафталина и активного азота протекает, вероятно, аналогично реакции с бензолом, причем азот атакует как α-, так и β-положение ароматического ядра. Образовавшийся нафтильный радикал реагирует вновь с азотом, давая циан и остаток C_9H_7. Последний образует при дальнейшей реакции с азотом хинолин и изохинолин.

В продуктах реакции активного азота с нафталином не были обнаружены нафтиламины.

При исследовании продуктов реакции активного азота с бензолом наличие фенилизонитрила было доказано его гидролизом в анилин, из которого диазотированием и сочетанием с β-нафтолом был получен краситель.

Эта реакция могла служить доказательством наличия фенилизонитрила лишь при условии отсутствия анилина в реакционной смеси. Обнаружение анилина в присутствии фенилизонитрила затруднительно, ввиду легкости гидролиза последнего. Поэтому с целью удаления фенилизонитрила смесь была предварительно обработана сулемой [5], после чего было доказано отсутствие анилина. Возможность обнаружения анилина в этих условиях была предварительно проверена на искусственной смеси фенилизонитрила, анилина и бензола. Была сделана попытка использования реакции. с сулемой для определения содержания фенилизонитрила в смеси по количеству выделяющейся каломели. Но опыты, проведенные с индивидуальным фенилизонитрилом, дали невоспроизводимые результаты. Отсутствие анилина было также подтверждено спектроскопическими определениями. Присутствие бензонитрила в продуктах реакции было доказано получением после щелочного гидролиза бензойной кислоты; наряду с последней было выделено еще одно вещество, которое является, вероятно, терефталевой кислотой.

Таблица 1

Спектр поглощения паров продуктов реакции активного азота с бензолом

№ полосы	λ в Å	ν в $см^{-1}$	Интенсивность (визуально)	Характер полосы
1	2875,3	34769	7	
2	2863,8	34908	4	
3	2847,0	35114	3	
4	2831,2	35310	9	
5	2820,8	35441	4	
6	2805,5	35634	6	
7	2796,1	35754	3	
8	2788,2	35885	10	
9	2780,5	35954	3	Диффузная
10	2763,2	36174	4	
11	2753,5	36307	5	Диффузная
12	2747,2	36390	3	»
13	2719,1	36766	3	»
14	2713,1	36847	2	»

Таблица 2

Спектр поглощения паров продуктов реакции активного азота с нафталином

№ полосы	λ в Å	ν в $см^{-1}$	Интенсивность (визуально)	Характер полосы
1	3139,1	31847	3	
2	3135,5	31884	6	
3	3131,3	31926	10	
4	3126,0	31981	8	
5	3108,0	32166	2	Широкая, размытая
6	3082,0	32437	4	
7	3063,2	32636	2	
8	3058,4	32687	6	
9	3053,6	32739	1	Диффузная, широкая
10	3046	32820	3	Диффузная
11	3035,2	32937	3	
12	3007	33246	2	
13	2976	33592	2	Диффузная, широкая
14	2953	33854	1	Диффузная

Пиридин был выделен в виде комплексного соединения с сулемой после обработки продуктов реакции соляной кислотой. Присутствие пиридина было также подтверждено спектроскопическими определениями. Поскольку солянокислый раствор продуктов реакции окрашен в коричневый цвет, был снят спектр паров над раствором (после его подщелачивания). При этом был получен спектр поглощения, расположенный в области 3000—



1 — спектр поглощения паров продуктов реакции активного азота с бензолом; *2* — спектр паров пиридина; *3* — спектр поглощения паров изохинолина; *4* — спектр поглощения паров продуктов реакции активного азота с нафталином; *5* — спектр поглощения паров хинолина

2600 Å, который был отождествлен со спектром поглощения паров пиридина, снятым в аналогичных условиях, а также с литературными данными [6]. Положение и характер полос даны в табл. 1 и на снимке 1, где для сравнения приведен также спектр паров пиридина (снимок 2).

При реакции активного азота с нафталином, ввиду малого выхода продуктов реакции, идентификация их химическими методами оказалась затруднительной. Поэтому нами был снят спектр поглощения паров продуктов реакции. Спектр расположен в области 3200—2900 Å. Положение и характер полос даны в табл. 2 и на снимке 4.

Полученный спектр был сопоставлен со спектром поглощения паров хинолина [7] и изохинолина. Ввиду отсутствия литературных данных по спектру поглощения паров изохинолина, он был снят на том же спектрографе при условиях, аналогичных условиям съемки спектра паров продуктов реакции. Вид спектра паров изохинолина, который расположен в области 3250—2900 Å, и характер полос даны в табл. 3 и на снимке 3.

Таблица 3

Спектр поглощения паров изохинолина

№ полосы	λ в Å	ν в $см^{-1}$	Интенсивность (визуально)	Характер полосы
1	3210	31144	4	Размытая, ширина 20А
2	3143,2	31806	2	
3	3139,1	31847	3	
4	3135,6	31883	6	
5	3131,3	31926	10	
6	3126,0	31981	8	
7	3082,0	32437	4	
8	3063,4	32634	2	
9	3058,3	32688	6	
10	3053,8	32737	1	
11	3035,2	32938	3	Диффузная
12	3018	33125	2	»
13	2998	33346	4	Диффузная, широкая
14	2976	33592	1	Диффузная

Для сравнения на снимке 5 дан спектр паров хинолина. На полученных спектрах продуктов реакции наиболее интенсивными оказались полосы изохинолина.

Можно предполагать, что при реакции активного азота с нафталином изохинолина образуется больше, чем хинолина, так как в спектрах растворов интенсивность поглощения хинолина и изохинолина [8] примерно одинакова.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты с бензолом. Реакцию бензола с активным азотом проводили в трубке или в шаре (см. сообщение 1). Напряжение на электродах разрядной трубки 2200—2300 V, сила тока 150—160 mA, давление 10 *мм*. Накопление продуктов реакции продолжалось от 25 до 50 *ч*. Содержимое ловушек, охлаждаемых жидким азотом, представляет после отгонки летучих продуктов реакции коричневую жидкость, содержащую немного темных хлопьев и обладающую резким запахом изонитрила. По окончании 5—7-часового опыта смесь сливали в колбу и ловушку смывали 2—3 *мл* бензола, которые добавляли к основной массе. Дальнейшую обработку смеси вели различными методами в зависимости от поставленной цели.

Определение анилина. Смесь из ловушек, полученную в результате 6-часового опыта, фильтровали и к фильтрату прибавляли 3 *мл* 20%-ного раствора сулемы в абсолютном, спирте. Продукты реакции, полученные в последующие дни (всего за 25 *ч*), также фильтровали, добавляя фильтрат к смеси, содержащей сулему. Полученная смесь представляет коричневую жидкость со светлым хлопьевидным осадком. Смесь пахнет горьким миндалем, запах изонитрила не чувствуется. Растворители отгоняли в вакууме, а остаток кипятили с 20 *мл* 5%-ной соляной кислоты для растворения комплексного соединения анилина с сулемой. Охлаждали, фильтровали, к фильтрату прибавляли две капли 0,05 N раствора нитрита. Проба со щелочным раствором β-нафтола не давала окрашивания.

С целью проверки метода обнаружения анилина в присутствии фенилизонитрила смешивали 1 *мл* 50%-ного бензольного раствора фенилизонитрила (полученного по прописи Нефа [91]) и 1 *мл* 2%-ного бензольного раствора анилина, прибавляли 3 *мл* бензола и 1 *мл* 20%-ного раствора сулемы в абсолютном спирте. Растворители отгоняли, остаток кипятили с 20 *мл* 5%-ной соляной кислоты. Охлаждали, фильтровали, к фильтрату прибавляли каплю раствора нитрита натрия. При добавлении щелочного раствора β-нафтола появлялась четкая оранжево-красная окраска.

Определение фенилизонитрила и бензонитрила. Содержимое ловушек по окончании каждого однодневного опыта кипятили с 1 *мл* 10%-ной соляной кислоты в течение 15 *мин* для омыления фенилизонитрила. По накоплении обработанных таким образом продуктов 50-часовой реакции смесь фльтровали и отделяли бензольный слой от водного.

а) Бензольный слой представляет светлокоричневую жидкость, пахнущую горьким миндалем. По удалении растворителя получали 120 *мг* смеси коричневого масла и кристаллов. К смеси добавляли 2 *мл* спирта, и выпавший незначительный белый осадок отфильтровывали. К спиртовому раствору добавляли 1 *мл* 50%-ного водного раствора KOH и кипятили 2 *ч*, после чего исчезал миндальный запах. Смесь разбавляли 3 *мл* воды и промывали эфиром. Водный слой подкисляли соляной кислотой и выпавший осадок экстрагировали эфиром. Извлекалась лишь часть осадка. Остаток (15 *мг*) отфильтровывали, промывали и высушивали; он возгонялся, не плавясь, растворялся в соде, образуя коричневый раствор с ярко голубой люминесценцией. Из эфирного раствора выделяли 60 *мг* низкоплавкого серого порошка, из которого после трехкратной кристаллизации из воды получали 10 *мг* белых кристаллов с т. пл. 119—120°; смешанная проба с бензойной кислотой плавится при 120—120,5°.

б) Водный слой, также окрашенный в коричневый цвет, титровали при охлаждении льдом 0,1 N раствором нитрита натрия. На титрование идет 2,72 *мл*, что соответствует 25,3 *мг* анилина. Полученный раствор образует оранжево-красный осадок при добавлении к щелочному раствору β-нафтола.

Определение пиридина. Смесь из ловушек обрабатывали так же, как при определении фенилизонитрила и бензонитрила. При подщелачивании водного слоя появлялся запах пиридина. Определение пиридина в водном слое производили двумя методами:

а) К солянокислому раствору прибавляли горячий раствор 0,8 *г* сулемы в 8 *мл* воды. По охлаждении отфильтровывали выпавший серый осадок, промывали его 1 *мл* воды и сушили на воздухе. Осадок весит 100 *мг*, плавится при 146—165°. После трех кристаллизаций из воды вещество плавится при 173—176°. Смешанная проба с образцом $C_5H_5N \cdot HCl \cdot 2HgCl_2$ (т. пл. 176—178°) плавится при 174—177°.

б) При спектральном определении пиридина солянокислый раствор продуктов реакции заливали тонким слоем на дно кварцевой трубки со впаянными на концах окошками из плоскопараллельных пластинок кварца. При добавлении через отводную трубку с краном избытка водной щелочи из раствора выделялся газ, заполняющий трубку. Спектр поглощения на

ров наполненной таким образом трубки снимали на кварцевом спектрографе Q-12 при комнатной температуре при длине поглощающего слоя 17 *см*. В качестве источника света употребляли лампу сверхвысокого давления с криптоновым наполнением, дающую сплошной спектр в ближнем ультрафиолете. Спектром сравнения служил спектр железной дуги.

Опыты с нафталином. Реакцию активного азота с нафталином проводили в шаре; нафталин непосредственно засыпали в реакционный объем и над его поверхностью пропускали ток активного азота при давлении 13 *мм*. К электродам разрядной трубки приложено напряжение 2800 V, сила тока 200 mA. При комнатной температуре ввиду малой упругости паров нафталина реакция протекала медленно, поэтому реакцию проводили при температуре 35—40°, при этом упругость паров нафталина приближалась к 1 *мм*.

Продукты реакции из ловушек, представляющие темный осадок, смывали бензолом, полученный раствор обрабатывали соляной кислотой, солянокислый раствор фильтровали и наливали тонким слоем на дно кварцевой трубки с плоско-параллельными кварцевыми окошками для съемки спектра. После подщелачивания раствора снимали спектр поглощения паров продуктов реакции в слое 17 *см* на том же спектрографе. Съемка спектра производилась при температуре 20 и 90°. При температуре 90° был получен спектр, представленный в табл. 2.

В заключение выражаем глубокую признательность И. В. Обреимову за советы и постоянное внимание к данной работе. Выражаем также благодарность В. И. Дианову-Клокову за конструирование аппаратуры для получения активного азота.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что при реакции активного азота с бензолом, кроме цианистого водорода и осадка на стенках реакционного сосуда, образуются небольшие количества пиридина, фенилизонитрила, бензонитрила и, вероятно, динитрила терефталевой кислоты. В продуктах реакции активного азота с нафталином доказано присутствие хинолина и изохинолина.

2. Высказаны некоторые соображения относительно возможного механизма реакции активного азота с ароматическими углеводородами.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
30. V. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. П. М. Аронович и Б. М. Михайлов, Изв. АН СССР, ОХН **1956**, 544.
2. R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. A 88, 543 (1913); L. Howard, G. Hilbert, J. Am. Chem. Soc. **60**, 1918 (1938).
3. W. Jevons, Proc. Roy. Soc. A **112**, 407 (1926).
4. J. H. Greenblatt, C. A. Winkler, Can. J. Research B **27**, 721 (1949); J. Versteeg, C. A. Winkler, Can. J. Chem. **31**, 1 (1953); G. S. Trick, C. A. Winkler, Can. J. Chem. **30**, 915 (1952); H. Gesser, C. Luner, C. A. Winkler, Can. J. Chem. **31**, 346 (1952).
5. A. Chwala, Z. ang. Chem. **20**, 1366 (1907).
6. H. Sponer, J. Chem. Phys. **14**, 101 (1936).
7. О. Фиалковская, Acta Phys. Chim. URSS **9**, 215 (1938).
8. L. Marchlewski, J. Pizlo, Bull. Acad. Polon. Sci., Lettres A, 1934, 22.
9. J. U. Nef, Ann. **270**, 267 (1892).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 6

К. А. АНДРИАНОВ и Л. И. МАКАРОВА

СИНТЕЗ АЛКИЛАЛКОКСИСИЛАНОВ И АЛКИЛАЦЕТОКСИСИЛАНОВ С ЭФИРНЫМИ ГРУППАМИ В РАДИКАЛЕ

В настоящее время известно несколько мало изученных представителей алкилалкоксисиланов, содержащих в органическом радикале эфирные группы. Некоторые из них, содержащие простую эфирную группу, были получены взаимодействием хлоралкилалкоксисиланов с алкоголятом натрия в спирте [1]. Введение сложной эфирной группы в алкилалкоксисиланы было осуществлено взаимодействием хлорметилметилдиэтоксисилана с натрмалоновым и натрацетоуксусным эфирами [2]. Взаимодействием водорода диметилхлорсилана с двойной связью эфира ундециленовой кислоты и последующим замещением хлора у кремния на этоксильную группу получены соединения, содержащие сложноэфирную группу, удаленную от кремния на 11 углеродных атомов [3]. Алкилацетоксисиланы, содержащие эфирные группы в радикале, совершенно не описаны. Синтез алкилалкоксисиланов и алкилацетоксисиланов, содержащих эфирные группы, представляет интерес, так как эти соединения могут явиться интересными объектами для изучения влияния эфирных групп на устойчивость C—Si-связи при действии нуклеофильных и других химических реагентов.

В данной работе были синтезированы алкил(арил)диэтокси-X-силаны $R(R')SiX(OC_2H_5)_2$ и алкилацетокси-X-силаны

$$XSi(OCOCH_3)_3 \text{ и } RSiX(OCOCH_3)_2,$$

$$\text{где } X = CH_2OR;\ -CH_2-\overset{\overset{O}{/\!/}}{C}-OC_2H_5;\ -CH_2-O-\overset{\overset{O}{/\!/}}{C}-CH_3.$$

Синтез алкилдиэтокси-X-силанов (X-группа — CH_2OR) был осуществлен по таким схемам реакций:

$$\text{а)}\quad (ClCH_2)(CH_3)SiCl_2 + 2C_2H_5OH \rightarrow (ClCH_2)(CH_3)Si(OC_2H_5)_2 + 2HCl,$$

$$\text{б)}\quad (ClCH_2)(CH_3)Si(OC_2H_5)_2 + C_2H_5ONa \rightarrow (C_2H_5OCH_2)(CH_3)Si(OC_2H_5)_2 + NaCl.$$

Алкил(арил)диэтокси-X-силаны (X-группа — $CH_2-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OC_2H_5$) были получены следующим образом. Вначале на алкил(арил)трихлорсилан действовали спиртом:

$$\text{а)}\quad RSiCl_3 + 2C_2H_5OH \rightarrow RSiCl(OC_2H_5)_2 + 2HCl.$$

Таблица

№ по пор.	Вещество	Химическая формула	Т. кип. в °C (*p* в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	*MR*	
						найдено	вычислено
1	Этилацетатэтилдиэтоксисилан	$C_2H_5-Si-CH_2COOC_2H_5$ $(OC_2H_5)_2$ (при Si)	149—150 (*атм*)	1,4008	0,9080	62,60	61,35
2	Этилацетатфенилдиэтоксисилан	$C_6H_5-Si-CH_2COOC_2H_5$ $(OC_2H_5)_2$ (при Si)	106—112 (7)	1,4600	1,0080	72,62	72,16
3	Ацетоксиметилметилдиацетоксисилан	$CH_3-Si-CH_2OCOCH_3$ $(OCOCH_3)_2$ (при Si)	90—95 (20)	1,4321	1,1529	52,65	52,09
4	Ацетоксиметилтриацетоксисилан	$CH_3OCOCH_2-Si-(OCOCH_3)_3$	79—82 (10) (т. пл. 79°)	—	—	—	—
5	Этоксиметилметилдиэтоксисилан	$CH_3-Si-CH_2OC_2H_5$ $(OC_2H_5)_2$ (при Si)	148—150 (*атм*)	1,4120	0,9189	52,0	52,09
6	Метоксиметилметилдиэтоксисилан	$CH_3-Si-CH_2OCH_3$ $(OC_2H_5)_2$ (при Si)	139—141	1,4088	0,9233	47,64	47,32

Затем на выделенный алкил(арил)диэтоксихлорсилан действовали натрием и этиловым эфиром бромуксусной кислоты:

$$\text{б)}\ RSiCl(OC_2H_5)_2 + 2Na + BrCH_2COOC_2H_5 \rightarrow R{-}\underset{\displaystyle (OC_2H_5)_2}{\underset{|}{Si}}{-}CH_2COOC_2H_5 + NaCl + NaBr$$

Алкилацетокси-X-силаны, где X — сложноэфирная группа строения $-CH_2-O-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$, были синтезированы по следующим схемам реакций:

$$\text{а)}\ \begin{matrix} ClCH_2 \\ \quad\diagdown \\ \quad\quad SiCl_2 \\ \quad\diagup \\ CH_3 \end{matrix} + 3CH_3COOK \rightarrow \begin{matrix} CH_3OCOCH_2 \\ \quad\diagdown \\ \quad\quad Si(OCOCH_3)_2 \\ \quad\diagup \\ CH_3 \end{matrix} + 3KCl;$$

$$\text{б)}\ ClCH_2SiCl_3 + 4CH_3COOK \rightarrow CH_3OCOCH_2 \cdot Si(OCOCH_3)_3 + 4KCl.$$

При помощи приведенных выше реакций были получены новые соединения, свойства которых приведены в таблице.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Синтез этилацетатэтилдиэтоксисилана

а) Синтез этилдиэтоксихлорсилана. Реакция проводилась в трехгорлой колбе с мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой и термометром. 327 *г* этилтрихлорсилана (т. кип. 98°, Cl— 63,7%) помещались в колбу. Из капельной воронки приливался по каплям абсолютный этиловый спирт (184,0 *г*). Введение спирта сопровождалось охлаждением смеси до 5°. После введения всего спирта реакционная масса нагревалась при 70—80° в течение 15 *ч*. Полученный продукт перегонялся из колбы с дефлегматором высотой 200 *мм*. В интервале 140—144° было собрано 274 *г* продукта, что составляет 75% от теорет,

б) Синтез этилацетатэтилдиэтоксисилана. Синтез проводился в трехгорлой колбе с мешалкой, капельной воронкой, обратным холодильником и термометром. 23 *г* металлического натрия нагревались с ксилолом в круглодонной колбе до кипения ксилола. Затем колба закрывалась и энергично встряхивалась. Расплавленный натрий становился мелкозернистым. Ксилол над натрием заменялся серным эфиром. Приготовленный таким образом натрий переносился в реакционную колбу, заливался свежим серным эфиром (100 *г*). При перемешивании к натрию приливалась по каплям смесь 91,3 *г* этилдиэтоксихлорсилана и 83,5 *г* этилового эфира бромуксусной кислоты. Реакция сопровождалась разогреванием. Скорость приливания смеси поддерживалась такой, чтобы серный эфир равномерно кипел в реакционной колбе. После введения всей смеси реакционная масса нагревалась при 38—40° в течение 13 *ч*. Выпавший объемистый осадок отделялся от жидкости фильтрованием. Вес осадка 110 *г*. Жидкость перегонялась из колбы с дефлегматором; т. кип. 149—150°; d_4^{20} 0,9080; n_D^{20} 1,4008; найдено *MR* 62,6; вычислено *MR* 61,35

Найдено %: C 52,14; H 10,12; Si 11,0
$C_{10}H_{20}O_4Si$. Вычислено %: C 51,28; H 9,40; Si 11,97

2. Синтез этилацетатфенилдиэтоксисилана

а) Получение фенилдиэтоксихлорсилана. 211,4 *г* фенилтрихлорсилана (т. кип. 202°, Cl — 49,8%) помещались в трехгорлую колбу с мешалкой,

обратным холодильником и термометром. Из воронки по каплям приливался абсолютный этиловый спирт (92 *г*). После введения всего спирта смесь нагревалась при температуре 70—80° в течение 12 *ч*. Полученный эфир перегонялся в вакууме; т. кип. 92—93° (4 *мм*); выход 146,5 *г* (63,5%); содержание Cl — 15,03% (теорет. 15,4%).

б) Синтез этилацетатфенилдиэтоксисилана. Синтез проводился по методике, аналогичной методике получения этилацетатэтилдиэтоксисилана. Для реакции было взято 13,8 *г* металлического натрия, 70 *г* фенилдиэтоксихлорсилана и 50,1 *г* этилового эфира бромуксусной кислоты. Выпавший в результате реакции осадок отфильтровывался, жидкость перегонялась в вакууме. Выделено 21,8 *г* (33,2% от теорет.) этилацетатфенилдиэтоксисилана с т. кип. 106—112° (7 *мм*); d_4^{20} 1,0080; n_D^{20} 1,4600; найдено *MR* 72,62; вычислено *MR* 72,16

Найдено %: C 59,56; H 8,00; Si 10,04
$C_{14}H_{22}O_4Si$. Вычислено %: C 59,57; H 7,80; Si 9,92

3. Синтез этоксиметилметилдиэтоксисилана

а) Синтез метилхлорметилдиэтоксисилана. Синтез проводился в трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, капельной воронкой, обратным холодильником и термометром. 163,5 *г* хлорметилметилдихлорсилана помещались в колбу. Из капельной воронки приливался абсолютный этиловый спирт (95 *г*). Температура реакционной смеси снижалась до 5°. После введения всего спирта реакционная смесь нагревалась при температуре 70—80° в течение 20 *ч* до прекращения выделения хлористого водорода. Полученный эфир перегонялся из колбы с елочным дефлегматором. Выделено 130 *г* метилхлорметилдиэтоксисилана, кипящего при температуре 161—163°; n_D^{20} 1,4117; Cl 19,9% (теорет. 19,4%); выход 71,4%.

б) Синтез этоксиметилметилдиэтоксисилана. Реакция проводилась в той же реакционной колбе. Этилат натрия получался приливанием абсолютного этилового спирта (45 *г*) к мелкораздробленному металлическому натрию (13,8 *г*) в ксилоле (75 *г*). После введения всего спирта смесь нагревалась 1 *ч* при температуре 70—80°. Затем к охлажденной смеси приливался по каплям метилхлорметилдиэтоксисилан (113,8 *г*), после чего смесь нагревалась при температуре 70—80° в течение 12 *ч*. Выпавший объемистый осадок отделялся фильтрованием, жидкость перегонялась из колбы с елочным дефлегматором; т. кип. 148—150°; выход 29,8 *г* (25,7% от теорет.); d_4^{20} 0,9189; n_D^{20} 1,4125; найдено *MR* 52,0; вычислено *MR* 52,09

Найдено %: C 49,83; H 9,83; Si 14,03
$C_8H_{20}O_3Si$. Вычислено %: C 50,00; H 10,41; Si 14,58

4. Синтез метоксиметилметилдиэтоксисилана

Синтез проводился по аналогичной методике, только в качестве растворителя был взят толуол. Для реакции было взято 6,9 *г* натрия, 20,0 *г* метилового спирта, 54,6 *г* метилхлорметилдиэтоксисилана и 50 *г* толуола. Жидкость после отделения осадка перегонялась из колбы с дефлегматором; т. кип. эфира 140—143°; выход 15,8 *г* (29,5% от теорет.); d_4^{20} 0,9233; n_D^{20} 1,4088; найдено *MR* 47,64; вычислено *MR* 47,32

Найдено %: C 48,63; H 9,62; Si 14,15
$C_7H_{18}O_3Si$. Вычислено %: C 47,19; H 10,11; Si 15,73

Заказ 378

5. Синтез ацетоксиметилметилдиацетоксисилана

Синтез проводился в трехгорлой колбе с мешалкой, капельной воронкой, обратным холодильником и термометром. 147 *г* безводного ацетата калия и 200 *г* толуола помещались в колбу. Из капельной воронки приливался метилхлорметилдихлорсилан (81,7 *г*; т. кип. 121—124°). Введение хлорида сопровождалось разогреванием смеси до 60°. После введения всего хлорида смесь нагревалась в течение 20 *ч* при 90—100°. По окончании нагревания осадок отделялся от жидкости фильтрованием, жидкость перегонялась в вакууме. Выделено 43,4 *г* ацетоксиметилметилдиацетоксисилана с т. кип. 90—95° (20 *мм*); выход 36,7% от теорет.; d_4^{20} 1,1529; n_D^{20} 1,4321; найдено *MR* 52,65; вычислено *MR* 52,09

Найдено %: C 41,76; H 6,04; Si 11,49; CH_3COO' 49,63
$C_8H_{16}O_6Si$. Вычислено %: C 41,02; H 5,90; Si 11,50; CH_3COO' 50,04

6. Синтез ацетоксиметилтриацетоксисилана

117,8 *г* безводного ацетата калия и 135 *г* толуола помещались в колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой, обратным холодильником и термометром. Из капельной воронки приливался хлорметилтрихлорсилан (42,6 *г*). Введение хлорида сопровождалось разогреванием смеси до 100°. После введения всего хлорида смесь нагревалась при температуре 100—110° в течение 18 *ч*. По окончании нагревания осадок отфильтровывался на воронке Бюхнера, и жидкость перегонялась в вакууме. Выделено 21 *г* ацетоксиметилтриацетоксисилана в виде кристаллов с с т. кип. 79—82° (10 *мм*); т. пл. 79,5°; выход 25% от теорет.

Найдено %: C 38,14; H 4,90; Si 11,52
$C_9H_{14}O_8Si$. Вычислено %: C 38,8; H 5,03; Si 10,0

ВЫВОДЫ

1. Исследовались способы введения простой и сложной эфирных групп в органический радикал некоторых алкил (арил) алкокси- или алкилацетоксисиланов.

2. При взаимодействии этил (фенил)диэтоксихлорсилана с натрием и этиловым эфиром бромуксусной кислоты впервые получены кремнийорганические соединения: этилацетатэтилдиэтоксисилан и этилацетатфенилдиэтоксисилан.

3. Реакцией хлоралкилалкоксисиланов с алкоголятом натрия получены два новых соединения: этоксиметилметилдиэтоксисилан и метоксиметилметилдиэтоксисилан.

4. Взаимодействием хлоралкилхлорсиланов с ацетатом калия получены новые соединения, содержащие ацетатную группу в алкильном радикале, связанном с атомом кремния: ацетоксиметилметилдиацетоксисилан, ацетоксиметилтриацетоксисилан.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
I. VI. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Boye, H. Post, J. Org. Chem. 17, 344 (1952); К. А. Андрианов, Л. И. Макарова, Л. М. Волкова и В. А. Одинец, ДАН 95, № 2, 269 (1954).
2. К. А. Андрианов, Н. С. Лезнов и Я. И. Миндлин, ДАН 94, № 2, 237 (1954).
3. R. Calas, N. Duffaut, Oleagineux 8, 21 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 6

В. Ф. МИРОНОВ и Н. А. ПОГОНКИНА

СИНТЕЗ И ПРЕВРАЩЕНИЯ КРЕМНЕОРГАНИЧЕСКИХ РОДАНИДОВ И МЕРКАПТАНОВ

Ранее мы уже сообщали [1] о синтезе первых двух представителей кремнеорганических роданидов с тиоцианатной группой у α-углерода относительно атома кремния *. Эти α-кремнероданиды: $(CH_3)_3SiCH_2SCN$ и $(C_2H_5)_2CH_3SiCH_2SCN$ легко образовывались при кипячении в среде ацетона соответствующих γ-кремнехлоридов с NH_4SCN

$$R_3SiCH_2Cl + NH_4SCN \rightarrow R_3SiCH_2SCN. \quad (1)$$

В настоящем исследовании мы сообщаем о синтезе по реакции (1) ряда новых α-кремнероданидов, а также о синтезе первых представителей α-кремнедироданидов и γ-кремнероданида по реакциям (2, 3 и 4)

$$(CH_3)_2Si(CH_2Cl)_2 + 2NaSCN \rightarrow (CH_3)_2Si(CH_2SCN)_2. \quad (2)$$

$$[ClCH_2(CH_3)_2Si]_2O + 2NaSCN \rightarrow O[Si(CH_3)_2CH_2SCN]_2. \quad (3)$$

$$(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2Cl + NaSCN \rightarrow (CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2SCN. \quad (4)$$

При синтезе этих кремнероданидов было найдено, что 96%-ный этанол является лучшей средой, чем ацетон, так как его применение требует значительно меньших реакционных объемов. Далее было установлено, что в реакциях (1—4) могут использоваться не только роданистый аммоний, но роданистые калий и натрий, причем применение двух последних солей дает более высокие выходы α-кремнероданидов и в среде ацетона. Использование этих изменений первоначальной методики позволяет поднять выход, например $(CH_3)_3SiCH_2SCN$ и $(C_2H_5)_2CH_3SiCH_2SCN$, с 50 [1] до 85%. И, наконец, было обнаружено, что иодметилтриметилсилан в реакции (1) в среде ацетона и с NH_4SCN образует $(CH_3)_3SiCH_2SCN$ с выходом в 80%, в то время как использование в этой реакции хлорметилтриметилсилана дает выход 50% α-кремнероданида [1].

Скорость образования α-кремнероданидов в реакции (1) резко снижается при замене метильных радикалов у атома Si на этильный, пропильный, бутильный и др. Образование вторичного α-кремнероданида $(CH_3)_3SiCH(SCN)CH_3$ еще более затруднено. В связи с этим приходится сильно удлинять время кипячения реакционной смеси, чтобы поднять выходы α-кремнероданидов. Указанные закономерности совпадают с недавно полученными результатами [3] по скорости ионного обмена иода в α-иодалкилтриалкилсиланах, зависящей, как оказалось, от характера радикала у атома кремния.

С целью доказательства того, что в реакциях (1—4) образуются тиоцианаты, а не изотиоцианаты, как это имеет место при взаимодействии алкил(арил)силанхлоридов с роданистыми солями [4]

$$R_3SiCl + NaSCN \rightarrow R_3SiCNS,$$

* Купер [2] также недавно сообщил о синтезе трех α-кремнероданидов.

мы изучили взаимодействие полученных нами соединений с гриньяровыми реагентами. Как известно [5], RMgX с тиоцианатами образует меркаптаны и сульфиды, а с изотиоцианатами — амиды тиокарбоновых кислот. Как и предполагалось [1], полученные нами соединения являются тиоцианатами, так как, реагируя с n-C_3H_7MgBr, они дают соответствующие меркаптаны в смеси с сульфидами

$$R_3SiCH_2SCN + n\text{-}C_3H_7MgX \rightarrow R_3SiCH_2SH + R_3SiCH_2SC_3H_7. \qquad (5)$$

Синтез кремнеорганических меркаптанов с тиольной группой у α-атома углерода относительно кремния недавно был осуществлен действием на соответствующие α-кремнехлориды или KHS [6] или тиомочевины [6,7] с последующим расщеплением щелочью изотиоурониевой соли до меркаптана.

По реакции (5) мы синтезировали с ≈70%-ным выходом четыре α-кремнемеркаптана, два из которых, где $R_3=(CH_3)_3$ и $(C_2H_5)_2CH_3$, перегонялись на эффективной колонке. На основании констант этих соединений была вычислена величина рефракции тиолметильной группы у атома кремния, оказавшаяся равной 15,22 *мл/мол.* α-Кремнемеркаптаны, у которых $R_3 = CH_3(C_3H_7)_2$ и $CH_3(C_4H_9)_2$ перегонялись под вакуумом, но, повидимому, к ним были подмешаны соответствующие сульфиды, на что указывают как элементарные анализы, так и молекулярная рефракция. Из-за низких выходов сульфидов в реакции (5) их выделение в чистом виде не проводилось.

Взаимодействие γ-кремнероданида с n-C_3H_7MgBr приводило (в отличие от α-кремнероданидов) уже к значительным количествам сульфида (37%), а γ-кремнемеркаптана получено 40% от теорет.

$$2\,(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2SCN + 2C_3H_7MgBr \rightarrow$$
$$\rightarrow (CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2SH + (CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2SC_3H_7. \qquad (6)$$

Попытка получения из $(CH_3)_2Si(CH_2SCN)_2$ описанным способом $(CH_3)_2Si(CH_2SH)_2$ окончилась неудачно. Было выделено вещество, элементарный анализ которого и особенно результат последующего его цианэтилирования указывают на то, что реакция прошла с образованием в основном сульфидмеркаптана и дисульфида:

$$2\,(CH_3)_2Si\,(CH_2SCN)_2 + 4C_3H_7MgBr \rightarrow$$
$$\rightarrow (CH_3)_2Si\,(CH_2SH)\,CH_2SC_3H_7 + (CH_3)_2Si\,(CH_2SC_3H_7)_2. \qquad (7)$$

Цианэтилирование смеси этих веществ привело к получению с выходом 59% соединения, которое по элементарному анализу и молекулярной рефракции соответствует:

$$C_3H_7SCH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{Si}}}}-CH_2SCH_2CH_2CN.$$

Располагая рядом других кремнемеркаптанов, мы провели их цианэтилирование, продолжая серию наших работ [1,8] по цианэтилированию кремнеорганических соединений. Оказалось, что как α-, так и γ-кремнемеркаптаны более энергично, чем кремнеспирты [1] и амины [8] присоединяются к акрилонитрилу в присутствии метилата натрия

$$R_3Si\,(CH_2)_n\,SH + CH_2 = CHCN \rightarrow R_3Si(CH_2)_nSCH_2CH_2CN,$$

где $n = 1$ и 3.

Свойства полученных в этой работе соединений сведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

№ по пор.	Кремнероданиды	Время кипячения в часах	Среда	MSCN, где M	Выход в %	Т. кип. в °C (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR найдено	MR вычислено [12]	Найдено % C	Найдено % H	Найдено % Si	Найдено % S	Вычислено в % C	Вычислено в % H	Вычислено в % Si	Вычислено в % S
1	$(CH_3)_3SiCH_2SCN$	10	Спирт	Na	84	198,5(750)	1,4682	0,9476	42,63	42,64	41,60 41,40	7,44 7,67	19,32 19,31	22,30 22,02	41,34	7,63	19,31	22,07
2	$(C_2H_5)_2CH_3SiCH_2SCN$	35	»	Na	88,5	72,5(2)	1,4778	0,9489	51,68	51,66	48,77 48,76	8,63 8,56	16,51 16,41	18,39 18,18	48,50	8,72	16,76	18,49
3	$(n\text{-}C_3H_7)_2CH_3SiCH_2SCN$	70	Ацетон	Na	60	84—86(2)	1,4760	0,9289	61,14	61,16	53,57 53,56	9,62 9,53	14,15 14,13	15,77 16,05	53,67	9,51	13,93	15,92
4	$(n\text{-}C_3H_7)_3SiCH_2SCN$	45	»	NH_4	11,6	120(2)	1,4781	0,9247	70,24	70,42	56,96 57,19	10,03 10,06	12,27 12,18	13,99 13,88	57,58	10,10	12,23	13,97
5	$(n\text{-}C_4H_9)_2CH_3SiCH_2SCN$	105	»	Na	65,6	106,5(2)	1,4755	0,9174	70,26	70,42	56,75 56,91	9,96 10,11	12,67 12,47	13,48 13,69	57,58	10,10	12,23	13,97
6	$(C_6H_5)_2CH_3SiCH_2SCN$	26	Спирт	Na	59,5	172(2)	1,5987	1,1204	82,11	82,28	67,09 66,95	5,67 5,61	10,15 10,28	11,94 12,03	66,88	5,61	10,41	11,90
7	$(CH_3)_3SiCH(SCN)CH_3$	137	Ацетон	NH_4	9,3	123(5)	1,4702	0,9380	47,39	47,27	45,29 45,35	8,33 8,33	17,67 17,42	19,80 20,06	45,23	8,22	17,61	20,12
8	$(CH_3)_2Si(CH_2SCN)_2$	11	Спирт	Na	79	142,5(2)	1,5361	1,1513	54,84	55,00	35,69 35,65	5,02 5,01	13,70 13,61	31,99 31,57	35,61	4,98	13,86	31,68
9	$[(CH_3)_2SiCH_2SCN]_2O$	35	Ацетон	Na	52,5	148(2)	1,4942	1,0949	73,54	73,64	34,63 34,80	5,76 5,82	19,95 20,35	23,59 23,35	34,75	5,83	20,29	23,19
10	$(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2SCN$	52	Спирт	Na	71,5	66,8(1)	1,4685	0,9278	52,07	51,90	48,40 48,56	8,49 8,75	16,43 16,27	18,52 18,61	48,50	8,72	16,18	18,50
11	$ClCH_2Si(CH_3)_2OSi(CH_3)_2CH_2SCN$	35	Ацетон	Na	38,4	105(1,5)	1,4691	1,0727	66,62	66,12	33,04 32,97	6,15 6,26	22,41 22,29	—	33,11	6,34	22,10	—
12	$(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2SC_3H_7$		—	—	36,4	90(11)	1,4557	0,8518	60,71	61,28	—	—	—	—	—	—	—	—

Таблица 2

№ по пор.	Формула соединений	Выход в %	Т. кип. в °С (p в мм рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	MR найдено	MR вычислено [12]	Найдено в % C	Найдено в % H	Найдено в % Si	Найдено в % S	Вычислено в % C	Вычислено в % H	Вычислено в % Si	Вычислено в % S
1*	$(CH_3)_3SiCH_2SH$	71,5	116,9 (746)	1,4500	0,8516	37,95	38,07	—	—	—	—	—	—	—	—
2	$(C_2H_5)_2CH_3SiCH_2SH$	72,5	171,1 (735)	1,4658	0,8751	46,92	47,08	48,86 48,79	10,89 10,99	19,01 19,16	21,58 21,72	48,59	10,87	18,92	21,61
3	$(C_3H_7)_2CH_3SiCH_2SH$	68	43 (2)	1,4642	0,8689	56,03	56,59	55,47 55,52	11,34 11,37	15,30 15,13	16,95 16,69	54,47	11,43	15,91	18,17
4	$(C_4H_9)_2CH_3SiCH_2SH$	87	68 (1)	1,4640	0,8658	65,14	65,69	60,07 60,08	11,80 11,68	12,32 12,50	14,09 13,74	58,7	11,83	13,72	15,68
5	$(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2SH$	39	164,2 (751)	1,4539	0,8491	47,29	47,33	—	—	—	—	—	—	—	—
6	$(CH_3)_3SiCH_2SCH_2CH_2CN$	88,5	250 (748)	1,4768	0,9420	51,96	51,90	48,55 48,42	8,77 8,67	16,16 16,28	18,66 18,79	48,50	8,72	16,18	18,49
7	$(C_2H_5)_2CH_3SiCH_2SCH_2CH_2CN$	79,5	100,5 (2)	1,4836	0,9443	60,96	60,92	53,68 53,63	9,44 9,47	13,81 13,63	15,87 16,14	53,67	9,51	13,93	15,92
8	$(C_3H_7)_2CH_3SiCH_2SCH_2CH_2CN$	70,5	124—125 (2)	1,4800	0,9301	70,07	70,42	57,93 57,80	10,01 9,97	12,25 12,05	13,30 13,22	57,58	10,10	12,23	13,97
9	$(C_4H_9)_2CH_3SiCH_2SCH_2CH_2CN$	72	147 (2)	1,4795	0,9172	79,67	79,42	60,98 60,73	10,47 10,58	10,67 10,57	12,23 12,40	60,63	10,57	10,89	12,45
10	$(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2SCH_2CH_2CN$	71	108,5 (1)	1,4770	0,9287	61,26	61,16	53,64 53,87	9,56 9,63	13,83 13,87	16,02 16,15	53,62	9,51	13,93	15,92
11	$C_3H_7SCH_2Si(CH_3)_2$—$CH_2SCH_2CH_2CN$	59	143 (2)	1,5110	1,0059	73,69	73,64	48,97 48,86	8,54 8,65	11.81 11,74	25,66 25,66	48,53	8,56	11,33	25,91

* Литературные данные [6]: n_D^{20} 1,4502; d_4^{20} 0,8430; *MR* 38,50 [7]: n_D^{25} 1,4468; d_4^{25} 0,8329; *MR* 38,58.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

α-Тиоцианметилтриметилсилан $NCSCH_2Si(CH_3)_3$. В одну литровую колбу, снабженную обратным холодильником, было помещено 97,3 *г* (1,2 *мол*) NaSCN, растворенного в 0,5 *л* 96%-ного этилового спирта и 122,7 *г* (1 *мол*) α-хлорметилтриметилсилана [9]. После 10-часового кипячения реакционной смеси выпавшая соль отфильтровывалась и от фильтрата отгонялся спирт. Жидкий остаток совместно с ранее отделенной солью обрабатывался водой. Органический слой отделялся и сушился $CaCl_2$. Перегонкой под вакуумом получено 122 *г* α-тиоцианметилтриметилсилана с т. кип. 75° (10 *мм*); выход 84%. В аналогичных условиях получались все другие α-кремнероданиды, представленные в табл. 1.

Ди-(α-тиоцианметил)диметилсилан $(NCSCH_2)_2Si(CH_3)_2$. Смесь 62,4 *г* (0,77 *мол*) NaSCN, 400 *мл* спирта и 55 *г* (0,35 *мол*) ди-(α-хлорметил)диметилсилана (получен наряду с дихлорметилтриметилсиланом в отношении 1,8 : 1 при хлорировании [10] α-хлорметилтриметилсилана) кипятилась 11 *ч*. После обычной обработки получено 55,9 *г* ди-(α-тиоцианметил)-диметилсилана с т. кип. 142,5° (2 *мм*); выход 79%.

1,2-Ди-(α-тиоцианметил)тетраметилдисилоксан $O[(CH_3)_2SiCH_2SCN]_2$. Смесь 15,5 *г* NaSCN, 300 *мл* ацетона и 22,2 *г* 1,2 ди-(хлорметил) тетраметилдисилоксана [11] кипятилась 35 *ч*. После обычной обработки получено 9,3 *г* 1-хлорметил-2-тиоцианметилтетраметилдисилоксана с т. кип. 104—105° (1 *мм*); выход 38,4% и 14 *г* 1,2-ди(α-тиоцианметил) тетраметилдисилоксана с т. кип. 148° (1 *мм*); выход 52,5%.

(γ-Тиоцианпропилтриметилсилан $NCSCH_2CH_2CH_2Si(CH_3)_3$. Смесь 26 *г* (0,32 *мол*) NaSCN, 200 *мл* спирта и 43,7 *г* (0,29 *мол*) γ-хлорпропилтриметилсилана с т. кип. 150,5° (744 *мм*); n_D^{20} 1,4319 и d_4^{20} 0,8789 кипятилась 16 *ч*. Получено 36 *г* γ-тиоцианпропилтриметилсилана с т. кип. 66,8° (1 *мм*); выход 71,5%.

α-Тиолметилтриметилсилан $HSCH_2Si(CH_3)_3$. В однолитровой колбе, снабженной обратным холодильником, капельной воронкой и мешалкой из 122 *г* (1 *мол*) бромистого пропила и 1 *мол* Mg в 0,5 *л* эфира, приготовлен C_3H_7MgBr. Затем к гриньяровому реагенту влито по каплям 47,3 *г* α-тиоцианметилтриметилсилана. Реакция протекала энергично и требовала охлаждения. На следующий день содержимое колбы после часа кипячения разлагалось водой и соляной кислотой. Эфирный слой совместно с эфирными вытяжками из водного слоя сушился Na_2SO_4. Перегонкой на колонке получено 28,1 *г* α-тиолметилтриметилсилана с т. кип. 116,3°; выход 71,5%.

Перечисленные в табл. 2 α-кремнемеркаптаны получались аналогично.

γ-Тиолпропилтриметилсилан $HSCH_2CH_2CH_2Si(CH_3)_3$. К *n*-C_3H_7MgBr, полученному из 15 *г* Mg и 95 *г* бромистого пропила в 250 *мл* эфира, добавлено 34,7 *г* γ-тиоцианпропилтриметилсилана. После обычной обработки получено 13,2 *г* γ-тиолпропилтриметилсилана с т. кип. 164°; выход 40% и 13,9 *г* $(CH_3)_3SiCH_2CH_2CH_2SC_3H_7$ с т. кип. 206°; выход 36,6%.

α-Тиолметил(пропилтиометил)диметилсилан $HSCH_2Si(CH_3)_2CH_2SC_3H_7$. К *n*-$C_3H_7MgBr$, полученному в 1 *л* эфира из 40 *г* Mg и 230 *г* C_3H_7Br, прилито 55 ди-(тиоцианметил)диметилсилана. После обычной обработоки получено 42,3 *г* вещества с т. кип. 74,5° (2 *мм*); n_D^{20} 0,8674; d_4^{20}0,8674

Найдено %: C 46,38; 46,32; H 9,44; 9,48; S 28,66; 28,73; Si 13,54; 13,51
$C_4H_{12}SiS_2$. Вычислено %: C 31,54; H 7,94; S 42,09; Si 18,43
$C_{10}H_{24}SiS_2$. Вычислено %: C 43,24; H 9,33; S 32,98; Si 14,43
$C_7H_{18}SiS_2$. Вычислено %: C 50,79; H 10,65; S 27,11; Si 11,87

Последующее цианэтилирование подтверждает предположение, что это

$$HSCH_2-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{Si}}-CH_2SC_3H_7$$

и содержит, вероятно, примесь $(C_3H_7SCH_2)_2Si(CH_3)_2$.

β-(Триметилсилилметилмеркапто)пропионитрил $(CH_3)_3SiCH_2SCH_2CH_2CN$. К 12,2 *г* α-тиолметилтриметилсилана добавлялись 1—2 капли сиропа метилата натрия, затем добавлялось 10 *г* акрилонитрила с такой скоростью, чтобы температура не поднималась выше 50—60°. Через сутки содержимое промывалось подкисленной HCl водой (на лакмус), сушилось $CaCl_2$ и перегонялось. Получено 14 *г* β-(триметилсилилметилмеркапто) пропионитрила с т. кип. 250° (748 *мм*); выход 88,5%. Аналогично цианэтилировались все остальные кремнемеркаптаны, перечисленные в табл. 2.

ВЫВОДЫ

1. Впервые получены кремнеорганические соединения с тиоцианатной и тиольной группами как в γ-положении относительно кремния, так и с двумя тиоцианатными группами в α-положениях.

2. Установлено, что эти α- и γ-кремнетиоцианаты легко взаимодействуют с RMgX, образуя соответствующие кремнемеркаптаны, что доказывает строение полученных кремнетиоцианатов и может служить новым методом синтеза кремнемеркаптанов.

3. Найдено, что кремнемеркаптаны как с α-, так с γ-положением тиольной группы легко присоединяются к акрилонитрилу.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
13. VII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и Н. А. Погонкина, ДАН 100, № 1, 81 (1955).
2. G. D. Cooper, J. Am. Chem. Soc. 76, 2499 (1954).
3. В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, А. В. Савицкий и В. Ф. Миронов, ДАН 101, № 3, 495 (1955).
4. М. Г. Воронков и Б. Н. Долгов, ЖОХ 24, 1082 (1954).
5. F. Runge, Organo Metallverbindungen, Stuttgart, 1944, стр. 662.
6. G. D. Cooper, J. Am. Chem. Soc. 76, 2500 (1954).
7. D. C. Noller, H. W. Post, J. Org. Chem. 17, 1393 (1952).
8. В. Ф. Миронов, А. Д. Петров и Н. А. Погонкина, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 768.
9. В. Ф. Миронов и Н. А. Погонкина, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 182.
10. В. А. Пономаренко и В. Ф. Миронов, ДАН 94, № 3, 485 (1954).
11. R. H. Krieble, J. R. Elliott, J. Am. Chem. Soc. 67, 1810 (1945).
12. E. L. Warrick, J. Am. Chem. Soc. 68, 2455 (1946).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 6

М. Г. ВОРОНКОВ и Ю. И. ХУДОБИН

РЕАКЦИЯ ГЕКСААЛКИЛДИСИЛОКСАНОВ С ИОДОМ И АЛЮМИНИЕМ

Недавно одним из нас [1] был предложен новый метод синтеза триалкилгалогенсиланов, основанный на реакции гексаалкилдисилоксанов с галогенидами алюминия, протекающей по схеме:

$$R_3SiOSiR_3 + AlX_3 \rightarrow 2R_3SiX + OAlX \quad (X = Cl, Br, J).$$

Этот метод, отличающийся своей простотой и высокими выходами триалкилгалогенсиланов, несколько неудобен при получении триалкилиодсиланов, так как требует применения нестойкого и редко встречающегося в продаже иодистого алюминия. Поэтому мы обычно сами приготовляли иодистый алюминий непосредственно перед его введением в реакцию путем взаимодействия иода и алюминия в среде сероуглерода или бензола. Во избежание этого мы в дальнейшем сделали попытку заменить AlJ_3 смесью иода и алюминия. При этом было установлено, что триалкилиодсиланы гладко образуются при нагревании гексаалкилдисилоксанов с алюминием и иодом, взятых в молярном соотношении 1 : 1,1 : 1,5 до исчезновения окраски иода. Дальнейшая фракционированная перегонка реакционной смеси дает триалкилиодсиланы, образующиеся с выходом 82—93% от теоретического. Таким путем нами получено пять триалкилиодсиланов (трибутил- и триизоамилиодсиланы ранее были неизвестны). Их физические свойства, выходы и данные анализа приведены в таблице.

Таблица

Триалкилиодсиланы R_3SiJ

R	Т. кип. в °С±0,5° (p в *мм* рт. ст.)	d_4^{20} ±0,001	Выход в %	Найдено J в %	Вычислено J в %
CH_3	107,5 (760)	1,422	93	63,8; 64,1	63,42
C_2H_5	191,2 (760)	1,351	89	52,7; 52,5	52,39
n-C_3H_7	238 (760)	1,229	88	44,4; 44,7	44,65
n-C_4H_9*	124,5—125,5 (4)	1,225	85	39,1; 38,5	38,89
i-C_5H_{11}*	151—152 (5)	1,115	82	34,5; 34,0	34,45

* Новое соединение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные гексаалкилдисилоксаны получались и очищались ранее описанным путем [2]. Гексаизоамилдисилоксан, ранее не описанный в литературе, имел т. кип. 210—211° (8 *мм*); d_4^{20} 0,8398; n_D^{20} 1,4467; $n_F^{20} - n_C^{20}$ 0,0083; Si 11,49 и 11,30%; вычислено Si 11,26%. Для

синтезов применялись алюминиевые опилки, содержащие 99,6% Al, и порошок химически чистого иода.

Определение иода в триалкилиодсиланах. 0,15—0,3 *г* вещества в ампуле помещалось в колбу с притертой пробкой, содержащую отмеренное количество (20—30 *мл*) 0,1 *N* раствора NaOH. Ампула разбивалась, содержимое колбы тщательно перемешивалось и оставлялось на 15 *мин* при комнатной температуре. После этого избыток щелочи оттитровывался 0,1 *N* HCl в присутствии фенолфталеина.

Методика синтезов. Гексаалкилдисилоксан, алюминий и иод, взятые в молярном соотношении 1 : 1,1 : 1,5, помещались в колбу с 20-*см* елочным дефлегматором. Реакционая смесь постепенно нагревалась до кипения в течение 30—60 *мин* до исчезновения окраски иода, после чего перегонялась в атмосфере азота (в случае триизоамилиодсилана в вакууме) * на рассеянном свету. При имевшем иногда место бурном протекании реакции перегонная колба охлаждалась водой. Полученные триалкилиодсиланы сразу же вторично перегонялись в атмосфере чистого сухого азота на рассеянном свету над порошком меди. Высококипящие триалкилиодсиланы сразу же вторично перегонялись в вакууме также в атмосфере азота. Очищенные таким образом триалкилиодсиланы немедленно запаивались в ампулы, наполненные азотом, и хранились в темноте. Анализы и определение физических констант триалкилиодсиланов производились возможно скорее после их получения. Все операции с триалкилиодсиланами проводились с принятием соответствующих предосторожностей против попадания следов влаги. В качестве примеров приведем несколько синтезов.

Синтез триметилиодсилана. К 30,5 *г* (0,186 *г-мол*) гексаметилдисилоксана прибавлялось 5,4 *г* (0,2 *г-атома*) алюминиевых опилок и 67,1 *г* (0,558 *г-атома*) порошка иода. Смесь нагревалась до кипения до исчезновения окраски иода (1 *ч*), после чего перегонялась в атмосфере азота на рассеянном свету. Выход триметилиодсилана с т. кип. 105,5—107° (752 *мм*)— 54,5 *г* или 93% от теорет.

Синтез три-н.бутилиодсилана. Смесь 62,2 *г* (0,15 *г-мол*) гекса-н. бутилдисилоксана, 4,9 *г* (0,18 *г-атома*) алюминиевых опилок и 57,15 *г* (0,45 *г-атома*) иода нагревалась до кипения до исчезновения окраски иода (1 *ч*). Дальнейшая перегонка реакционной смеси на рассеянном свету в атмосфере азота дала 83,4 *г* три-н.бутилиодсилана с т. кип. 280—282,5° (755 *мм*), т. е. 85% от теорет.

Синтез триизоамилиодсилана. Смесь 25,5 *г* (0,05 *г-мол*) гексаизоамилдисилоксана, 2,66 *г* (0,08 *г-атома*) алюминиевых опилок и 19,1 *г* (0,15 *г-атома*) иода нагревалась до кипения в течение часа, вплоть до исчезновения окраски иода, после чего перегонялась в вакууме. При этом получено 30,1 *г* триизоамилиодсилана с т. кип. 136—145° (4 *мм*), т. е 82% от теорет.

ВЫВОДЫ

Разработан метод синтеза триалкилиодсиланов реакцией гексаалкилдисилоксанов с иодом и алюминием.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР и
Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
13. VI. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Г. Воронков, Б. Н. Долгов и Н. А. Дмитриева, ДАН 84, 959 (1952).
2. М. Г. Воронков, ЖОХ 25, 469 (1955).

* Перегонка реакционной смеси в вакууме, проведенная нами при синтезах трипропил- и трибутилиодсиланов, к повышению их выходов не привела.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1956, № 6

И. Н. НАЗАРОВ, В. Ф. КУЧЕРОВ и В. М. АНДРЕЕВ

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ СТЕРЕОХИМИИ ЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

СООБЩЕНИЕ 10. СТЕРЕОХИМИЯ ДИЕНОВОЙ КОНДЕНСАЦИИ 1-ВИНИЛ-Δ^1-ЦИКЛОГЕКСЕНА С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ

Исследованные нами ранее конденсации 1-винил-Δ^1-циклогексена [1] и 1-винил-6,9-диметил-$\Delta^{1,6}$-гексагидронафталина [2] с цитраконовым ангидридом позволили установить ряд интересных стереохимических особенностей указанных диеновых реакций. Наиболее подробно эти особенности, в том числе конфигурация образующихся изомеров и пространственная направленность гидрирования, были установлены при конденсации 1-винил-Δ^1-циклогексена с метилакрилатом [3]. С целью дальнейшего изучения стереохимии диенового синтеза нами была изучена конденсация 1-винилциклогексена с малеиновым ангидридом [4]. Оказалось, что эта реакция протекает чрезвычайно легко и уже при смешении компонентов при комнатной температуре, в результате бурной экзотермической реакции, образуется смесь аддуктов, из которой только в небольшом количестве (10—15%) удается выделить описанный ранее [5] кристаллический цис-ангидрид (I) с т. пл. 53—54°. При проведении реакции в более мягких условиях (перемешивание в растворе бензола при 2—3° в течение 120 *ч*) получается с выходом до 55% цис-ангидрид (I) и ~15% жидкого продукта диенового синтеза.

В соответствии с данными, полученными для Δ^4-окталин-1-карбоновой кислоты [3], образующийся в таких мягких условиях цис-ангидрид (I) имеет цис-конфигурацию водородных атомов при C_1, C_2 и C_9 [6] и по номенклатуре, принятой для пергидрофенантренов [7], должен быть обозначен как син-цис-ангидрид. При кипячении с водой он легко омыляется с образованием соответствующей син-цис-Δ^4-окталин-1,2-дикарбоновой кислоты (II), дающей с диазометаном син-цис-диэфир (III).

Как и во всех других изученных нами аналогичных случаях [1—3], гидрирование соединений (I), (II) и (III) с Pt-катализатором происходит пространственно строго избирательно, с образованием только одного из возможных изомеров. В соответствии с доказанным нами ранее на примерах Δ^4-окталин-1-карбоновой кислоты [3] и 4-метил-Δ^4-циклогексен-1,2-дикарбоновой кислоты [8] фактом экранирующего влияния ортокарбоксильных групп, присоединение водорода к соединениям (I), (II) и (III) также происходит исключительно с противоположной от карбоксилов стороны, что приводит к образованию предельного ангидрида (IV) с т. пл. 76°, кислоты (V) с т. пл. 212° и диэфира (VI), которые имеют цис-син-цис-конфигурацию и относятся к ряду цис-декалина.

Жидкий продукт диенового синтеза, не кристаллизующийся при длительном стоянии и обработке растворителями, легко гидрируется с Pt-катализатором при комнатной температуре, поглощая 1 *моль* водорода, и с выходом до 30% дает индивидуальный предельный цис-ангидрид (VII) с т. пл. 128°, отличный от цис-син-цис-ангидрида (IV) и образующий при омылении новую цис-кислоту (VIII) с т. пл. 153°. Этот факт, определенно указывающий на присутствие в жидкой смеси аддуктов изомерного анти-

цис-ангидрида (X), побудил нас изучить термическую изомеризацию син-цис-ангидрида (I) и син-цис-кислоты (II), так как известно [8, 9], что термическая изомеризация син-цис-ортодикарбоновых кислот легко приводит к превращению их в более устойчивые изомеры с анти-цис-конфигурацией.

Действительно оказалось, что ангидрид (I) и кислота (II) при нагревании в течение 1 *ч* при 250° с последующей перегонкой в вакууме с хорошим выходом изомеризуются в жидкий анти-цис-ангидрид (X), омыляющийся водой в анти-цис-кислоту (XI), дающую с диазометаном анти-цис-диэфир (XII).

Аналогично соединениям син-цис-ряда (I), (II), (III), полученные анти-цис-соединения (X), (XI) и (XII) также легко и пространственно избирательно гидрируются с Pt-катализатором, давая в каждом случае только по одному изомеру. Такая направленность гидрирования, так же как и во всех других изученных нами аналогичных случаях, обусловлена экранирующим влиянием карбоксильных групп, в результате чего присоединение водорода происходит только с противоположной от карбоксилов стороны и при этом образуются предельные ангидрид (VII), кислота (VIII) и диэфир (IX), имеющие транс-анти-цис-конфигурацию и относящиеся к ряду транс-декалина. Таким образом было показано, что при конденсации 1-винил-Δ^1-циклогексена с малеиновым ангидридом уже в мягких условиях реакции происходит одновременное образование син-цис- и анти-цис-ангидридов (I) и (X) в соотношении примерно 10 : 1.

Термическая изомеризация син-цис-ангидрида (I) в анти-цис-ангидрид (X), а также легкость гидрирования соединений анти-цис-ряда (X), (XI)

и (XII) показывают, что последние отличаются от соответствующих производных син-цис-ряда (I), (II) и (III) только расположением водорода при C_9. Рассмотрение молекулярных моделей полностью подтверждает этот вывод, объясняя одновременно и пространственную направленность гидрирования.

Как следует из общей схемы диенового синтеза, присоединение малеинового ангидрида к 1-винил-Δ^1-циклогексену может протекать по двум возможным направлениям (*а* и *б*), причем реакция по схеме *а* идет преимущественно в мягких условиях, давая аддукт син-цис-конфигурации (I). Конденсация по схеме *б*, как менее энергетически выгодная, идет труднее и приводит к устойчивому ангидриду с анти-цис-конфигурацией (X), являющемуся эпимером (I) по водороду при C_9.

В анти-цис-ангидриде (X) имеется наиболее энергетически выгодное (е) — (е) — расположение * ортозаменителей и (е) — (р) — расположение метазаместителей, в результате чего ангидрид (X) и другие производные этого ряда являются термически более устойчивыми по сравнению с син-цис-ангидридом (I). Как следует из моделей, в изомерных ангидридах (I) и (X) имеет место экранирующее влияние карбоксильных групп, обусловливающее пространственную направленность гидрирования, причем в син-цис-ангидриде (I) оно таково, что должно приводить при гидрировании к системе цис-декалина, тогда как гидрирование в анти-цис-ангидриде (X) приводит к системе транс-декалина.

Дальнейшим подробным исследованием химических превращений нами были окончательно подтверждены эти выводы и была строго доказана пространственная конфигурация син-цис- и анти-цис-ангидридов (I) и (X) как эпимеров по водороду при C_9.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Конденсация 1-винил-Δ^1-циклогексена с малеиновым ангидридом

В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, капельной воронкой, термометром и хлоркальциевой трубкой, помещали раствор 93,5 *г* свежеперегнанного малеинового ангидрида в 375 *мл* абсолютного криоскопического бензола и небольшое количество (0,2—0,5 *г*) пирогаллола. Колбу охлаждали до 2—3° и при перемешивании за 1,5 *ч* прибавляли 103 *г* (1 *моль*) перегнанного над натрием 1-винил-Δ^1-циклогексена (т. кип. 142—144°; n_D^{20} 1,4960). Перемешивание при этой температуре продолжали в течение 120 *ч*, после чего бензол отгоняли в вакууме (температура бани не выше 35°), а маслообразный остаток оставляли стоять двое суток при комнатной температуре и затем охлаждали льдом в течение 2—3 *ч*. Выпавшие

---

* Индекс (е) означает экваториальное, а (р) — полюсное расположение заместителя.

** Все температуры плавления исправлены.

кристаллы отжимали на фильтре от масла, промывали 2 раза по 50 *мл* смесью абсолютного эфира с петролейным эфиром (1 : 3), а затем один раз 50 *мл* смеси абсолютного эфира и петролейного эфира (1 : 1). Получено 81,5 *г* син-цис-ангидрида (I) с т. пл. 51—53°. Для очистки вещество растворяли в 100 *мл* абсолютного эфира, отфильтровывали выделившийся полимер, разбавляли 150 *мл* петролейного эфира и получали 66,5 *г* чистого син-цис-ангидрида (I) с т. пл. 53—54° [4]. Упариванием маточного раствора досуха и повторной кристаллизацией остатка выделено еще 8 *г* чистого ангидрида (I). Таким образом, всего получено 74,5 *г* ангидрида; выход 38%.

Маточные растворы упаривали в вакууме и остающийся жидкий продукт оставляли при 0° в течение двух суток. Выделившиеся кристаллы отжимали на фильтре от масла, промывали смесью эфира с петролейным эфиром (1 : 2) и получали 36,7 *г* кристаллического вещества с т. пл. 29—37°. Повторное выпаривание маточного раствора и вымораживание остатка льдом с солью дали еще 5,6 *г* кристаллов с т. пл. 33—42°. Дальнейшее вымораживание остатка не дает кристаллов.

Полученный низкоплавкий кристаллический продукт не удается очистить от присутствующего малеинового ангидрида и он был омылен кипячением с 180 *мл* воды в течение 15 *мин*. От раствора отфильтровали выделившийся полимер, прибавили 5 *мл* ацетона и после стояния в течение ночи получили 31 *г* син-цис-кислоты (II) с т. пл. 170—171°, которая после кристаллизации из 20%-ного водного ацетона имеет постоянную т. пл. 171—172° [4]

Найдено %: C 64,03; 64,05; H 7,19; 7,09
$C_{12}H_{16}O_4$. Вычислено %: C 64,27; H 7,19

Найдено: *M* 221,7 (титрованием NaOH)
Вычислено: *M* 224,3

Дифенациловый эфир, полученный обычным путем, имеет т. пл. 142—143° (из 80%-ного спирта), что отвечает литературным данным [5].

Водный маточный раствор, полученный после выделения син-цис-кислоты (II), упаривали досуха, кристаллический остаток промывали бензолом, затем эфиром и получали 7,3 *г* малеиновой кислоты с т. пл. 132—134°, не дающей депрессии с заведомым образцом (131—133°). Общий выход син-цис-аддукта (в пересчете на ангидрид I) составляет 53%.

Жидкий продукт диенового синтеза дважды перегоняли в вакууме, в результате чего получено 29,5 *г* густой светложелтой жидкости с т. кип. 169—170° (3 *мм*); n_D^{23} 1,5214. Этот продукт в растворе 60 *мл* криоскопического бензола гидрировали над окисью платины, причем поглотилось 4670 *мл* водорода (~1,5 *мол*). После отгонки растворителя жидкий остаток частично закристаллизовывался при стоянии. Промывкой продукта гидрирования на фильтре смесью бензола с петролейным эфиром (1 : 2) получено 10,4 *г* транс-анти-цис-ангидрида (VII) с т. пл. 121—123°, имеющего после кристаллизации из смеси бензола с петролейным эфиром (1 : 1) постоянную т. пл. 127—128° (блестящие чешуйки)

Найдено %: C 69,34; 69,19; H 7,71; 7,59
$C_{12}H_{16}O_3$. Вычислено %: C 69,21; H 7,74

Син-цис-дикарбоновая-кислота (II)

1,0 *г* син-цис-ангидрида (I) смешивали с 5 *мл* воды и кипятили в течение 15 *мин*. К теплому раствору прибавляли 1 *мл* ацетона и после охлаждения получали 0,95 *г* син-цис-дикарбоновой кислоты (II), которая после кристаллизации из 20%-ного водного ацетона имела т. п. 171—172° и не давала депрессии температуры плавления с кислотой, полученной выше.

Для обратного получения син-цис-ангидрида (I) 0,35 *г* син-цис-кислоты (II) кипятили в течение 15 *мин* с 3,5 *мл* уксусного ангидрида, который затем отгоняли в вакууме, и остаток кристаллизовали из смеси эфира с петролейным эфиром. Получено 0,15 *г* ангидрида (I) с т. пл. 51—52°, идентичного с описанным выше. При кипячении син-цис-кислоты (II) с хлористым ацетилом получался маслообразный хлорсодержащий продукт.

Син-цис-диэфир (III)

Суспензию 8,5 *г* син-цис-кислоты (II) в эфире обрабатывали избытком эфирного раствора диазометана, эфир отгоняли и после перегонки остатка в вакууме получали 8,7 *г* син-цис-диэфира (III) с т. кип. 126—127° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5000; d_4^{20} 1,1419; найдено *MR* 65,0; вычислено *MR* 65,29

Найдено %: C 66,70; 66,74; H 8,08; 7,98
$C_{14}H_{20}O_4$. Вычислено %: C 66,65; H 7,99

Цис-син-цис-ангидрид (IV)

Раствор 10 *г* син-цис-ангидрида (I) в 100 *мл* криоскопического бензола гидрировали над 0,1 *г* окиси платины. Поглотился 1 *моль* водорода (1100 *мл* при 0° и 760 *мм*). Растворитель отгоняли в вакууме; жидкий остаток быстро закристаллизовывается при обработке петролейным эфиром. Кристаллизация из 100 *мл* смеси эфира с петролейным эфиром (1 : 2) дает 8,2 *г* цис-син-ангидрида (IV) с т. пл. 72—74°. Из маточного раствора путем двукратной кристаллизации может быть выделено еще 1,3 *г* того же предельного ангидрида с т. пл. 72—74°. После повторной кристаллизации вещество плавится при 75—76°

Найдено %: C 69,42; 69,24; H 7,83; 7,89
$C_{12}H_{16}O_3$. Вычислено %: C 69,21; H 7,74

Другого возможного изомера выделено не было.

Цис-син-цис-дикарбоновая кислота (V)

а) Смесь 4,2 *г* цис-син-цис-ангидрида (IV) и 35 *мл* 5%-ного водного раствора едкого натра кипятили в течение 15 *мин*, фильтровали и подкисляли соляной кислотой. Получено 4,3 *г* вещества т. пл. 200—203°. После кристаллизации из 80%-ного водного ацетона чистая цис-син-цис-дикарбоновая кислота (V) имеет постоянную т. пл. 211—212°

Найдено %: C 63,58; 63,72; H 7,98; 7,86
$C_{12}H_{18}O_4$. Вычислено %: C 63,68; H 8,02

При нагревании цис-син-цис-кислоты (V) с хлористым ацетилом с хорошим выходом получается исходный цис-син-цис-ангидрид (IV).

б) Раствор 12,0 *г* син-цис-кислоты (II) в 100 *мл* абсолютного метанола гидрировали в присутствии 0,2 *г* окиси платины. Гидрирование идет очень быстро и за 1 *ч* поглотился 1 *моль* водорода (1200 *мл*). Катализатор отфильтровывали, метанол отгоняли в вакууме, кристаллический остаток промывали на фильтре 50%-ным ацетоном и получали практически количественно (11,3 *г*) цис-син-цис-дикарбоновую кислоту (V) с т. пл. 207—210°. После кристаллизации из 80%-ного ацетона она плавится при 211—212° и не дает депрессии температуры плавления с полученным выше образцом. В маточном растворе никакого другого кристаллического вещества найдено не было.

Цис-син-цис-диэфир (VI)

а) Суспензия 5 *г* цис-син-цис-дикарбоновой кислоты (V) в эфире обработана избытком эфирного раствора диазометана. После отгонки эфира и перегонки в вакууме получено 5,1 *г* цис-син-цис-диэфира (VI) с т. кип. 130—131° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4902; d_4^{20} 1,1229; найдено *MR* 65,76; вычислено *MR* 65,48

Найдено %: C 66,0; 65,96; H 8,85; 8,68
$C_{14}H_{22}O_4$. Вычислено %: C 66,12; H 8,72

б) Раствор 5,5 *г* син-цис-диэфира (III) в метаноле гидрировали с окисью платины. Поглотился 1 *моль* водорода (490 *мл*). После отгонки метанола и перегонки остатка в вакууме получено 5,3 *г* описанного выше цис-син-цис-диэфира (VI) с т. кип. 130—131° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4906.

Анти-цис-ангидрид (X)

а) 5,0 *г* син-цис-ангидрида (I) нагревали при 245—255° в токе азота в течение 45 *мин*, после чего продукт реакции перегоняли в вакууме (25 *мм*) при температуре бани 220—230°. Повторная перегонка дала 3,3 *г* чистого анти-цис-ангидрида (X) в виде густого желтоватого масла с т. кип. 177—178° (8 *мм*); n_D^{20} 1,5224; выход 66%

Найдено %: C 69,60; 69,70; H 8,83, 8,82
$C_{12}H_{14}O_3$. Вычислено %: C 69,88; H 6,84

б) 9,0 *г* син-цис-кислоты (II) нагревали в токе азота при 245—250° в течение 50 *мин* и после перегонки в вакууме получали 6,7 *г* описанного выше анти-цис-ангидрида (X) с т. кип. 185—187° (11 *мм*); n_D^{25} 1,5230.

Гидрирование анти-цис-ангидрида (X)

Раствор 2,0 *г* анти-цис-ангидрида (X) в 20 *мл* криоскопического бензола гидрировали с Pt-катализатором. Поглотился 1 *моль* водорода (220 *мл*). После отгонки бензола и обработки остатка петролейным эфиром получено 1,75 *г* транс-анти-цис-ангидрида (VII) с т. пл. 123—124°. Кристаллизация из эфира дает ангидрид с постоянной температурой плавления (126—127°), который является идентичным с образцом, выделенным ранее непосредственно из жидкого продукта диенового синтеза.

Анти-цис-дикарбоновая кислота (XI)

Смесь 20,3 *г* жидкого анти-цис-ангидрида (X) и 100 *мл* воды нагревали до растворения, после чего кипятили еще 15 *мин*. По мере охлаждения раствора к нему прибавляли ацетон до растворения появляющегося масла (~20 *мл*) и оставляли стоять при комнатной температуре в течение трех суток. Выделившиеся кристаллы отфильтровывали и получали 11,5 *г* анти-цис-кислоты (XI), которая после высушивания в вакууме при 80° и кристаллизации из 10%-ного водного ацетона имеет постоянную т. пл. 154—155°. Упариванием маточного раствора может быть выделено еще 1,5 *г* анти-цис-кислоты (XI)

Найдено %: C 64,53; 64 43; H 7,29; 7,34
$C_{12}H_{16}O_4$. Вычислено %: C 64,27; H 7,19

Дифенациловый эфир, полученный обычным путем, после кристаллизации из этанола имеет т. пл. 119—120°.

Найдено %: C 73,23; 73,01; H 6,14; 6,09
$C_{28}H_{28}O_6$. Вычислено %: C 73,02; H 6,13

Анти-цис-диэфир (XII)

Суспензию 3,75 *г* анти-цис-кислоты (XI) в эфире обрабатывали эфирным раствором диазометана и после отгонки растворителя остаток перегоняли в вакууме. Получено 3,8 *г* анти-цис-диэфира (XII) с т. кип. 133—134° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4970; d_4^{20} 1,1333; найдено *MR* 65,14; вычислено *MR* 65,29

Найдено %: С 66,65; 66,63; Н 8,06; 7,89
$C_{14}H_{20}O_4$. Вычислено %: С 66,65; Н 7,99

Транс-анти-цис-дикарбоновая кислота (VIII)

а) Смесь 6,0 *г* транс-анти-цис-ангидрида (VII) и 50 *мл* 5%-ного раствора едкого натра кипятили в течение 10 *мин*, после чего раствор фильтровали и подкисляли соляной кислотой. Выделяющееся вначале масло быстро затвердевало. Получено 6,3 *г* транс-анти-цис-дикарбоновой кислоты с т. пл. 152—153°. Повторная кристаллизация из воды с добавкой небольшого количества ацетона не изменяла температуры плавления

Найдено %: С 63,64; 63,54; Н 7,96; 7,76
$C_{12}H_{18}O_4$. Вычислено %: С 63,68; Н 8,02

Полученная кислота (VIII) дает сильную депрессию с анти-цис-дикарбоновой кислотой (XI). Кипячение транс-анти-цис-кислоты (VIII) с хлористым ацетилом с количественным выходом дает исходный транс-анти-цис-ангидрид (VII).

б) 5,0 *г* анти-цис-дикарбоновой кислоты (XI) в растворе 100 *мл* абсолютного метанола гидрировали в присутствии 0,1 *г* окиси платины. Гидрирование проходило быстро и поглощался 1 *моль* водорода (510 *мл*). После отгонки метанола маслообразный остаток закристаллизовывался при прибавлении небольшого количества воды. Получено 4,2 *г* транс-анти-цис-дикарбоновой кислоты (VIII) с т. пл. 149—151°. После кристаллизации из 20%-ного водного ацетона кислота имеет т. пл. 151—152° и не дает депрессии с образцом, полученным выше. Из маточных растворов никакого другого кристаллического продукта выделено не было.

Транс-анти-цис-диэфир (IX)

а) Суспензию 6,3 *г* транс-анти-цис-дикарбоновой кислоты (VIII) в эфире обрабатывали эфирным раствором диазометана и после перегонки получали 5,6 *г* транс-анти-цис-диэфира (IX) с т. кип. 122—123° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4808; d_4^{20} 1,1051; найдено *MR* 65,47; вычислено *MR* 65,48

Найдено %: С 65,81; 65,82; Н 8,67; 8,74
$C_{14}H_{22}O_4$. Вычислено %: С 66,12; Н 8,72

б) 6,1 *г* анти-цис-диэфира (XII) растворяли в 40 *мл* абсолютного метанола и гидрировали над окисью платины. Поглощался 1 *моль* водорода. Катализатор отфильтровывали, метанол отгоняли и остаток перегоняли в вакууме. Получено 5,5 *г* описанного выше транс-анти-цис-диэфира (IX) с т. кип. 121—122° (2 *мм*); n_D^{20} 1,4810.

ВЫВОДЫ

1. Изучена диеновая конденсация 1-винил-Δ^1-циклогексена с малеиновым ангидридом, приводящая к образованию в соотношении 10 : 1 син-цис- и анти-цис-ангидридов (I) и (X), отличающихся расположением водорода при C_9.

2. Осуществлено термическое превращение син-цис-ангидрида (I) в анти-цис-ангидрид (X) и получены отвечающие им изомерные кислоты (II) и (XI), а также диэфиры (III) и (XII).

3. Показано, что гидрирование производных как син-цис-ряда (I, II, III), так и анти-цис-ряда (X, XI, XII) протекает пространственно избирательно и, в результате присоединения водорода с менее экранированной стороны (противоположной карбоксильным группам), приводит к соответствующим производным цис- и транс-декалиновых рядов.

4. На основании рассмотрения молекулярных моделей объяснена пространственная конфигурация образующихся аддуктов (I) и (X), а также пространственная направленность гидрирования полученных соединений.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
15. VII. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и В. М. Андреев, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 78.
2. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и Г. П. Кугатова, Изв. АН СССР ОХН 1955, 487.
3. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и Г. М. Сегаль, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 558.
4. И. Н. Назаров, В. Ф. Кучеров и В. М. Андреев, ДАН 102, 751 (1955).
5. J. W. Cook, C. A. Lawrence, J. Chem. Soc. 1939, 58; H. J. Backer, J. R. van der Bij, Rec. trav. chim. 62, 561 (1943).
6. K. Alder, M. Schumacher, Ann. 571, 69 (1951); R. Robins, J. J. Walker, J. Chem. Soc. 1952, 642.
7. W. Johnson, J. Am. Chem. Soc. 75, 1498 (1953); R. Robins, J. Walker, J. Chem. Soc. 1954, 3960.
8. И. Н. Назаров и В. Ф. Кучеров, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 298.
9. D. Craig, J. Am. Chem. Soc. 72, 1678 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 6

Я. Т. ЭЙДУС и Р. И. ИЗМАЙЛОВ

О КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОКОНДЕНСАЦИИ ОКИСИ УГЛЕРОДА С ОЛЕФИНАМИ

СООБЩЕНИЕ 16. ГИДРОКОНДЕНСАЦИЯ ОКИСИ УГЛЕРОДА С БУТЕНОМ-1

В одном из предыдущих сообщений [1] было показано, что при каталитической гидроконденсации окиси углерода с бутеном-2 при 190°, атмосферном давлении и наличии 4—6% окиси углерода в исходной газовой смеси, состоящей на 70—75% из бутена-2 и 21—26% H_2, выход жидких углеводородов доходит до 540 *мл/м*³, или 55,5 *мл/л·ч*. Бутен-2 реагирует на 47%, причем 5% гидрируются в бутан; жидкий конденсат, освобожденный от углеводородов C_4, содержит 37% непредельных углеводородов и после гидрирования его 76% кипит в пределах 36—332°. В основном продукты реакции представляют собой алифатические углеводороды нормального строения с небольшой примесью слегка разветвленных углеводородов, повидимому, с одной боковой метильной группой у второго атома углерода цепи. Полученные данные показывают, что при гидроконденсации окиси углерода с бутеном-2 последний в основном изомеризуется в бутен-1, который уже далее вступает в реакцию с CO и H_2, давая преимущественно углеводороды нормального строения.

В связи с этим представляло интерес исследование реакции гидроконденсации окиси углерода с бутеном-1 в аналогичных условиях. Ранее [2] уже были изложены результаты гидроконденсации окиси углерода с н.бутеном, полученным дегидратацией бутанола-1 над окисью алюминия, в котором преобладал бутен-1, но точного соотношения изомеров не было определено. В этих опытах применялась эквимолекулярная смесь н.бутена и водорода, содержавшая 4—6% CO. Выход жидких углеводородов доходил до 635 *мл/м*³, или 55 *мл/л·ч*; дебутанизированный жидкий конденсат кипел в пределах 28—276°, содержал 28% олефинов и после гидрирования в нем найдено ~24 объемн. % углеводородов C_5 (около половины изопентана), 15% — C_6, по 8%—C_7 и C_8 и 9%—C_9. Бутен на ~30—35% гидрировался в бутан. Как видно из приведенных данных, отношение бутен : водород в работах [1] и [2] сильно отличалось: в первой оно равнялось 1 : 1, во второй 2,7—3 : 1. При исследовании влияния концентрации окиси углерода на процесс гидроконденсации окиси углерода с н. бутеном [3] установлено, что наибольшая скорость реакции происходит при наличии 6—8% CO в исходном газе; при содержании 15—20% CO резко возрастает выход более тяжелых углеводородов; кроме того, при этом процесс резко тормозится в отличие от подобного процесса с участием этилена. Этим возможно объясняются результаты, полученные при изучении поведения бутена-1 и цис-бутена-2 [4] в условиях синтеза бензина над Co—Cu—ThO_2 — контактом при 190° при их добавлении к исходной газовой смеси 1 CO : 1,7 H_2 в количестве 1,6—2,3%. Оказалось, что только малая доля этих н.бутенов превратилась в вышекипящие кислородные соединения. Наибольшая часть их была найдена во фракции C_4 продуктов синтеза, причем они не повлияли на выход и состав фракции C_5. В этих опытах [4] добавленный бутен-2 остался неизмененным на 58,5%, прогидрировался в бутан на 29,1% и изомеризовался в бутен-1 на 3,6%;

бутен-1 остался неизмененным на 6,4%, превратился в бутан на 40,0% и изомеризовался на 28,2% в бутен-2.

Целью настоящей работы является исследование реакции гидроконденсации окиси углерода с бутеном-1, а также влияние на протекание этой реакции добавок к нему бутена-2 в количестве 10—30%. Ранее было показано [5], что бутен-1 в присутствии H_2, но в отсутствие CO, изомеризуется над контактом гидроконденсации при 190° в бутен-2, причем в продуктах этой реакции соотношение бутена-1 к бутену-2 равнялось 1 : 1,1. Следовало ожидать, что и в присутствии CO в тех же условиях бутен-1 будет превращаться до известной степени в бутен-2, и добавки последнего в количестве 10—35% не окажут влияния на протекание гидроконденсации бутена-1 с окисью углерода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение бутена-1 и его смесей с бутеном-2

Бутен-1 и его смеси с различными количествами бутена-2 получались нами дегидратацией свежеперегнанного бутанола-1 (т. кип. 116,5—117,0° (756 *мм*); n_D^{20}1,3991; d_4^{20}0,8098 найдено *MR* 22,13; вычислено для C_4H_9OH *MR* 22,20) в различных условиях над окисью алюминия различного приготовления, в соответствии с требуемой примесью бутена-2. Методика определения состава фракции C_4 описана нами ранее [5].

Необходимо отметить, что о составе смесей н. бутенов, получаемых дегидратацией бутанола-1 над Al_2O_3, в литературе имеются весьма противоречивые данные, что обусловлено несовершенством методов анализа [5] и неучтенным различием в составе и свойствах применявшейся окиси алюминия [6,7].

Активность контакта в отношении смещения двойной связи свойственна не самой окиси алюминия, а примесям кислотного характера [8], вследствие чего в зависимости от метода приготовления катализатора, в частности от температуры прокаливания его перед употреблением (при прокаливании разлагаются примеси «кислого» характера), а также от температуры реакции и длительности контактирования, содержание бутена-2 в получающемся газе может колебаться в весьма широких пределах и может доходить до 90%. В табл. 1 приводится состав исходных газовых смесей, применяемый в настоящей работе.

Таблица 1

Контакты	Опыты	Длительность опыта в часах	Объемная скорость в $ч^{-1}$	Контракция в %	Состав исходного газа в объемн. %				Выход в *мл/м³*			Выход Т+Л в *мл/л.*
					бутен-1	бутен-2	H_2	CO	тяжелое масло (Т)	легкое масло (Л)	Т+Л	
77	306	4,8	101	50,7	72,7	0,0	22,7	4,6	410,9	410,9	821,8	83,0
77	307	7,5	102	44,2	64,8	7,2	23,6	4,4	349,9	393,0	742,3	75,5
77	308	7,0	102	41,6	64,4	7,2	23,7	4,7	429,9	350,4	780,3	79,5
77	309	7,0	98	39,0	67,7	6,7	19,6	6,0	365,8	365,8	731,6	71,4
77	310	7,0	100	51,0	62,4	10,6	22,6	4,4	404,8	571,4	976,2	97,6
77	311	23,5	104	46,0	61,9	10,5	22,1	5,5	243,5	526,0	769,5	80,5
78	312	19,0	101	48,4	64,4	10,9	20,6	4,1	384,3	522,1	906,4	92,3
79	313	21,5	103	44,3	60,9	10,3	23,5	5,3	177,0	685,6	862,6	89,3
80	314	13,0	100	47,0	45,8	24,7	24,5	5,0	475,0	500,0	975,0	100,0

Для составления смеси для опыта 306 был получен чистый бутен-1 по методу, описанному ранее [5]; он не содержал ни бутена-2, ни изобутена и имел упругость пара при нуле (p_0) 963 *мм* рт. ст., что соответствует 100%-ному бутену-1. Для опытов 307, 308 и 309 применялись смеси 90—91% бутена-1 и 9—10% бутена-2; p_0 941—943 *мм*, получавшиеся дегидратацией бутанола-1 над продажной Al_2O_3 при 360—370° в фарфоровой трубке с внутренним диаметром 20 *мм* при объемной скорости бутанола -16,7 $ч^{-1}$. С целью проведения опытов 310—313 была приготовлена смесь 85,5% бутена-1 и 14,5% бутена-2, p_0 930 *мм*, полученная дегидратацией в той же трубке при 400° и объемной скорости спирта 4,1 $ч^{-1}$ над Al_2O_3, осажденной NaOH из раствора нитрата алюминия с образованием алюмината натрия и вновь осажденной из последнего нашатырем [9]. Контакт перед реакцией прокален в токе воздуха при 450° в течение 4 *ч*. Наиболее богатая бутеном-2 смесь н. бутенов, приготовленная для составления исходной газовой смеси опыта 314, содержала 70% бутена-1 и 30% бутена-2; p_0 893 *мм*; она была получена дегидратацией бутанола-1 в фарфоровой трубке с внутренним диаметром 14 *мм* над продажной Al_2O_3 при 400° и объемной скорости бутанола-1 4,1 $ч^{-1}$.

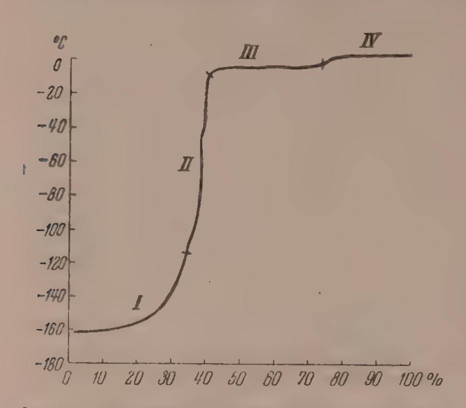
Гидроконденсация окиси углерода с бутеном-1 и его смесями с бутеном

В табл. 1 приведены результаты опытов по каталитической гидроконденсации окиси углерода с бутеном-1 и смесями н. бутенов, содержащими 65—90% бутена-1 и 10—35% бутена-2. Эти опыты проводились при 190° и атмосферном давлении в проточной системе. Аппаратура и порядок проведения опытов оставались прежними [1]. Реактором служила стеклянная трубка диаметром 12 *мм*. Примененные контакты 77—80 были одного состава и приготовления, загружались в количестве 30 *мл* и регенерировались через каждые 15—20 *ч* работы. Исходные газовые смеси содержали 46—73% бутена-1, 0,0—25% бутена-2, 20—24,5% H_2 и 4—6% CO и пропускались над катализатором с объемной скоростью ~100 $ч^{-1}$. Как видно из табл. 1, выход жидких углеводородов (считая на C_4H_8 + + H_2 + CO) составлял 730—975 *мл/м*³, или 70—100 *мл/л* катализатора в час при контракции исходного газа 40—50%. Отношение тяжелого масла к легкому составляло примерно 1 за первые ~ 10 *ч* и 0,25—0,73 за ~20 *ч* работы контактов.

Из приведенных данных видно, как и следовало ожидать, что примесь бутена-2 и постепенное увеличение ее содержания в исходной смеси в указанных пределах не вносит каких-нибудь закономерных изменений в протекание реакции гидроконденсации окиси углерода с бутеном-1. Несколько больший выход углеводородов, выраженный в *мл/м*³, или в *мл/л·ч*, в опытах 310—314 вызван относительным увеличением выхода легкого масла (главным образом вследствие более длительной работы катализатора), что обусловило увеличение объема конденсата. В ряде опытов детально исследовался состав отходящего газа и на основании полученных при этом данных о составе исходного газа и его контракции определялась степень участия каждого компонента исходной газовой смеси в процессе. В качестве примера приводим соответствующие данные, полученные в опыте 306, в котором проводилась гидроконденсация окиси углерода с 100%-ным бутеном-1. В этом опыте было взято 14,6 *л* (н. т. д.) исходной газовой смеси состава: 72,7% бутена-1, 22,7% H_2 и 4,6% CO и получено помимо жидкого конденсата 7,2 *л* газа, из которых 2,9 *л* были подвергнуты с целью анализа фракционированной разгонке на низкотемпературной колонке Подбильняка. Результаты разгонки приведены в табл. 2 и на фиг. 1, фракции III и IV не содержали изобутена.

На основании данных, приведенных в табл. 1 и 2, найдено, что водород прореагировал на 55,3%, окись углерода на 52,2%, бутен-1—на 76,2%,

причем в бутан прогидрировалось 7,2% от исходного и 9,4% от прореагировавшего бутена-1, в бутен-2 изомеризовалось соответственно 9,4 и 12,4%, а продуктов крекинга ($C_1 + C_2 + C_3$) образовалось 2,1 и 2,8%. Из дальнейшего будет видно, что в жидком конденсате растворены некоторые количества бутенов и бутана. Если их учесть, то окажется, что бутен-1 прореагировал на 74,4%, бутана образовалось 8,3% от исходного и 11,2% от прореагировавшего бутена-1, а бутена-2 соответственно 12,3 и 16,5%.



Фиг. 1. Кривая разгонки газовых продуктов реакции гидроконденсации окиси углерода с бутеном-1 (опыт 306)

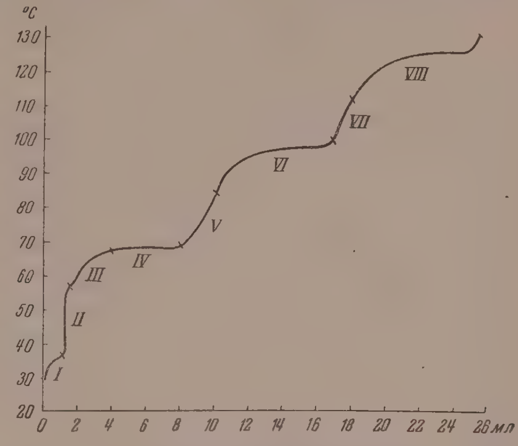
Часть соединенных вместе жидких конденсатов, полученных в опытах 306—313, была в количестве 200 *мл* отделена от реакционной воды, дважды промыта 2%-ным раствором едкого натра и водой до нейтральной реакции и затем запаяна в ампулу с безводным сульфатом меди. После обезвоживания последний отделен фильтрованием и сухой конденсат подвергнут дебутанизации на низкотемпературной колонке. При температуре ниже 19° была отогнана часть конденсата, составлявшая ~21% (объемн. %) и имевшая p_0 814 *мм* и состав: 31,3% бутена-1, 49,4% бутена-2 и 19,3% бутана. После дебутанизации на той же колонке было отогнано от конденсата 6,3 объемн. % фракции C_5 с т. кип. 19,5—22°, которая в основном перегонялась при 20° и имела n_D^{20} 1,3639;

Таблица 2

Фракции	Т. кип. в °C	Содержание фракции в отходящем газе в %	Упругость пара при 0° в *мм* (p_0)	Состав фракций		
				газ	% на фракцию	% на весь отходящий газ
I	—161÷—115	34,3	—	H_2 CO CH_4	56,6 15,8 27,6	20,6 4,4 9,3
II	—115÷—10	6,4	—	C_2H_4 C_3H_6 $C_2H_6 + C_3H_8$ CO	9,4 44,1 45,8 0,7	0,6 2,8 2,9 0,04
III	—10÷—5	33,3	931	Бутен-1 Бутен-2 Бутан	84,4 5,8 9,8	28,1 1,9 3,3
IV	—5÷—2	26,0	794	Бутен-1 Бутен-2 Бутан	22,2 50,1 27,7	6,9 11,9 7,2

d_4^{20} 0,6276 и бромное число 184,0, что соответствует 80,5% непредельных углеводородов. Эта фракция по температуре кипения и константам (n^{20} и d_4^{20}) представляет собой 3-метилбутен-1 (литературные данные [10]: т. кип. 20,06°; n^{20} 1,3643; d_4^{20} 0,6272) с примесью 2-метилбутана, который образует с 3-метилбутеном-1 азеотропную смесь с т. кип. 20°

[11]. Конденсат после дебутанизации и отгонки указанной фракции C_5 имел n_D^{20} 1,4190; d_4^{20} 0,7304 и бромное число 59, что соответствует 52% непредельных. Конденсат в количестве 92 *мл* был прогидрирован в присутствии платинированного угля (3 *мл*), к которому добавлено H_2PtCl_6 [12]. Сухой гидрогенизат, имевший n_D^{20} 1,4130; d_4^{20} 0,7300 и бромное число 3,3, был разогнан в количестве 72 *мл* на колонке эффективностью 90 теоретических тарелок. До 131° перегналось 35,6 объемн. %. Кривая разгонки представлена на фиг. 2. Остаток от перегонки на колонке (т. кип. >131°) был отогнан из колбы Фаворского. Все отобранные фракции и их свойства приведены в табл. 3.



Фиг. 2. Кривая разгонки жидких продуктов реакции

Из приведенных данных видно, что конденсат перегоняется в пределах 29,5—160° на ~40 объемн. % и содержит углеводороды C_5, C_6, C_7, C_8 и C_9 в отношении ~2,3 : 2,4 : 2,7 : 2,9 : 1,0, причем в углеводороды C_5 включена фракция с т. кип. 19,5—22°, выделенная из конденсата до его гидриро-

Таблица 3

Фракции	Пределы кипения в °C	Содержание в исходном конденсате в объемн. %	n_D^{20}	d_4^{20}	C_n
I	29,5—36	1,6	1,3568	0,6222	C_5
II	36—57	1,0	1,3628	0,6345	—
III	57—68	4,3	1,3724	0,6538	C_6
IV	68—69	4,3	1,3743	0,6595	C_6
V	69—84	2,8	1,3775	0,6665	—
VI	84—100	9,7	1,3867	0,6830	C_7
VII	100—112	1,5	1,3900	0,6875	—
VIII	112—131	10,4	1,3972	0,7028	C_8
IX	131—160	3,6	1,4073	0,7213	C_9
X	160—178	11,5	1,4113	0,7297	C_{10}
XI	178—200	6,7	1,4152	0,7421	C_{11}
XII	200—220	7,1	1,4208	0,7483	C_{12}
XIII	220—240	7,0	1,4255	0,7578	C_{13}
XIV	240—260	6,1	1,4302	0,7669	C_{14}
XV	260—280	5,0	1,4343	0,7762	C_{15}
XVI	280—310	7,4	1,4382	0,7820	$C_{16,1}$
XVII	310—338	5,0	1,4448	0,7952	$C_{18,1}$
Остаток	—	2,2	—	—	—
Исходный конденсат	—	—	1,4130	0,7300	—

вания. Как видно из табл. 3 и фиг. 2, дополнительная фракция C_5 (фр. I, табл. 3), кипящая в основном при 36° и имеющая n_D^{20} 1,3568 и d_4^{20} 0,6222, является н.пентаном (литературные данные [10]: т. кип. 36,07°; n_D^{20} 1,3576; d_4^{20} 0,6262), содержащим примесь 2-метилбутана (т. кип. 27,85°; n_D^{20} 1,3537; d_4^{20} 0,6197 [10]). Таким образом можно принять, что в конденсате отношение n-C_5 : i-C_5 составляет ~1 : 4. Фракция III (табл. 3) (т. кип. 57—68°; n_D^{20} 1,3724; d_4^{20} 0,6538) по своим свойствам более всего подходит к 2-метилпентану (т. кип. 60,27°; n_D^{20} 1,3715; d_4^{20} 0,6532 [10]), однако она содержит, повидимому, и некоторое количество н.гексана; фракция IV (т. кип. 68—69°; n_D^{20} 1,3743; d_4^{20} 0,6595) представляет собой н.гексан (т. кип. 68,74°; n_D^{20} 1,3749; d_4^{20} 0,6594 [10]). Гептановая фракция VI, кипящая главным образом в пределах 95—97° (фиг. 2) и имеющая n_D^{20} 1,3867 и d_4^{20} 0,6830, в основном состоит из н.гептана (т. кип. 98,43°; n_D^{20} 1,3877; d_4^{20} 0,6837 [10]). Несколько пониженные значения констант следует приписать примеси разветвленных гептанов. В условиях реакции гидроконденсации могут образоваться главным образом углеводороды с одной боковой цепью; поэтому в качестве указанной примеси следует принять лишь 2-метилгексан, так как из гептанов с одной боковой метильной группой он один имеет более низкие константы (n_D^{20} 1,3849; d_4^{20} 0,6786 [10]), чем н.гептан. Фракция VIII (n_D^{20} 1,3972; d_D^{20} 0,7028) в основном состоит из н.октана (т. кип. 125,67°; n_D^{20} 1,3974; d_4^{20} 0,7025 [10]).

При исследовании фракций VIII, VI и смеси фракций III и IV методом спектров комбинационного рассеяния света * были обнаружены только н. парафиновые углеводороды C_8,C_7 и C_6, соответственно характеризовавшиеся частотами (в $см^{-1}$).

Фракция VIII, 280(4), 813(1ш), 860(2), 895(4), 956(1), 1030(3ш), 1045(3ш), 1060(4ш), 1085(4ш), 1140(3), 1304(6), 1440(10), 1458(10); фр. VI— 310(3), 835(2), 905(4), 1045 (2ш), 1080(4ш), 1140(3), 1304(6), 1364(1), 1438(10), 1460(10); смесь фр. III и IV — 403(2), 825(3), 893(4), 901(4), 1040(4), 1065(1), 1080(2), 1140(2), 1306(6), 1440(10), 1460(10).

Влияние концентрации водорода в исходной газовой смеси на протекание реакции гидроконденсации окиси углерода с бутеном-1

Полученные в этой работе данные при сопоставлении их с результатами, полученными ранее [2], позволяют сделать некоторые выводы о влиянии концентрации водорода в исходном газе на протекание реакции гидроконденсации окиси углерода с бутеном-1, так как остальные условия реакции сравнимы. Отношение бутена-1 к водороду в исходном газе было: в настоящей работе ~3,5 : 1, в работе [2] 1 : 1. Такое различие в количественном отношении двух основных компонентов при неизменной концентрации третьего, окиси углерода, повлекло за собой значительные изменения в протекании реакции, которые сводятся к следующему: с повышением отношения бутена-1 к H_2 в ~3,5 раза возрос общий выход жидких углеводородов в 1,5—2 раза (730—975 *мл/м*^{3} или 70—100 *мл/л. ч* и 480—650 *мл/м*^{3}, или 35—55 $ч^{-1}$ соответственно), причем бутен-1 прореагировал на 76 и 97%; повысилось содержание непредельных в гидроконденсате: 28 и 52% и его средний молекулярный вес. Верхний предел кипения гидрированного жидкого гидроконденсата составлял 340 и 276°; содержание в нем фракции C_5 8 и 24%, фракции C_6 9 и 15%; выход бутана на прореагировавший бутен-1 падал до 9,4 и 32% соответственно. Что касается

* Спектры сняты Ю. П. Егоровым, за что авторы приносят ему благодарность.

строения продуктов реакции, то и в том и в другом случае оно одинаково и отвечает в основном алифатическим углеводородам с нормальным строением, за исключением фракций C_5, содержащих в обоих случаях изопентан. Интересно отметить, что ранее [13] при исследовании гидроконденсации окиси углерода с этиленом оптимальное отношение этилена к водороду было найдено равным 2,5—3.

ВЫВОДЫ

1. Проведено исследование каталитической гидроконденсации окиси углерода с бутеном-1 при 190° и атмосферном давлении при наличии 4—6% окиси углерода в исходной газовой смеси, состоящей на 70—75% из бутена-1 и 20—25% водорода.

2. Выход жидкого конденсата доходит до 975 *мл/м*³ или 100 *мл/л·ч*. Бутен-1 реагирует на 74,4%, причем примерно 9,4% прореагировавшего бутена-1 гидрируется в бутан и ~15% изомеризуется в бутен-2.

3. Жидкий конденсат, освобожденный от фракции C_4 и изопентена, содержит до 52% непредельных углеводородов.

4. Наличие в исходной газовой смеси до 25% бутена-2 при гидроконденсации окиси углерода с бутеном-1 почти не сказывается на выход жидкого конденсата.

5. Продукты реакции после гидрирования представляют собой в основном предельные углеводороды нормального строения и содержат, повидимому, незначительную примесь углеводородов с одной боковой метильной группой у второго атома углеводородной цепи.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
15. VI. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Я. Т. Эйдус и Р. И. Измайлов, Изв. АН СССР, ОХН **1956**, 475.
2. Я. Т. Эйдус, Н. И. Ершов, М. И. Батуев и Н. Д. Зелинский, Изв. АН СССР, ОХН **1951**, 722.
3. Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский, К. В. Пузицкий и Н. И. Ершов, Изв. АН СССР, ОХН **1952**, 145.
4. H. Koch, H. Richter, Oel u. Kohle **40**, 231 (1944).
5. Я. Т. Эйдус и Р. И. Измайлов, Изв. АН СССР, ОХН **1956**, 467.
6. A. T. King, J. Chem. Soc. **115**, 1404 (1919); A. Gillet, Bull. Soc. chim. Belg. **29**, 192 (1930); M. Lépingle, Bull. (4), 39, 741 (1926); H. S. Davis, J. Am. Chem. Soc. **50**, 2769 (1928); H. J. Lucus, R. T. Dillon, N. G. Young, J. Am. Chem. Soc. 52, 1949, 2407 (1930).
7. Б. А. Казанский и М. И. Розенгарт, ЖОХ **12**, 252 (1942).
8. C. Matignon, H. Moureu, M. Dode, C. r. **196**, 973, 1560 (1933).
9. V. Komarewsky, R. Johnstone, P. Yoder, J. Am. Chem. Soc. **56**, 2705 (1934).
10. Р. Д. Оболенцев, Физические константы углеводородов жидких топлив и масел, Гостоптехиздат, М.— Л., 1953.
11. Л. Хорсли, Таблицы азеотропных смесей, ИЛ., М., 1951, стр. 100.
12. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, А. Ф. Платэ, М. И. Розенгарт и О. Д. Стерлигов, ДАН **71**, № 3, 477 (1950).
13. Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий и И. В. Гусева, Изв. АН СССР, ОХН **1954**, 890.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 6

М. Г. ГОНИКБЕРГ, В. М. ЖУЛИН и В. П. БУТУЗОВ

ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТЕТРАХЛОРЭТИЛЕНА ПРИ СВЕРХВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

В литературе имеются сведения о двух попытках применения сверхвысокого давления в сочетании с высокой температурой для получения полимеров тетрахлорэтилена. Коршак и Матвеева [1] сообщили о том, что им не удалось заполимеризовать тетрахлорэтилен при нагревании его до 200° под давлением 5000 *атм*. Более подробные данные о результатах исследования в цитированной работе отсутствуют. В 1953 г. Клаассенс и Гисольф [2] исследовали блочную полимеризацию некоторых ненасыщенных соединений при давлениях до 10 000 *атм*. Аппарат, описанный этими авторами, позволял измерять температуру в массе сжатого вещества и нагревать при помощи электронагревательной спирали вещество, помещенное в канал сосуда давления. Такая система нагрева, естественно, обусловливала весьма значительные перегревы вещества вблизи спирали. Авторы сообщают, что при 10 000 *атм* и температуре 150° тетрахлорэтилен обугливается в результате весьма быстро протекающего «взрывного» процесса.

Тетрахлорэтилен является термически устойчивым соединением. Опыты по разложению тетрахлорэтилена электрическим нагревом помещенной в него платиновой проволоки до 700—850° [3] привели к образованию из 25 *г* C_2Cl_4 за 7 *ч* гексахлорбензола в количестве 0,5 *г* и очень небольшого количества гексахлорэтана. В работе [4] по пиролизу и хлоринолизу некоторых ненасыщенных перхлоруглеводородов было найдено, что тетрахлорэтилен при 500° за 12—15 *сек*, в отличие от гексахлорпропилена, не претерпевал никаких изменений; в тех же условиях в присутствии хлора образовывался гексахлорэтан в количестве около 9 вес. % от исходного тетрахлорэтилена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Применявшийся тетрахлорэтилен был перегнан на ректификационной колонке (30 теоретических тарелок) и характеризовался следующими константами: т. кип. 120,2—120,5°(751 *мм*); n_D^{20} 1,5057; d_4^{20} 1,6237. По литературным данным [5]: т. кип. 121,0° (760 *мм*); $\mathrm{H}_{\mathrm{j}_{20}}$ 1,50494*; d_4^{15} 1,63109; d_4^{30} 1,60640.

Нами было проведено исследование термических превращений тетрахлорэтилена при давлениях до 30 000 *атм* и температурах до 350°. Первые же опыты при давлениях 25 000 *атм* и 350° показали, что в этих условиях тетрахлорэтилен превращается в твердую массу, состоящую в значительной своей части из гексахлорэтана. Опыты проводились в мультипликаторе сверхвысокого давления с двойной механической поддержкой, позволявшем создавать давление в твердой и жидкой фазах до 35 000 *кг/см*² и одновременно нагревать сжимаемое вещество до 500—550° [6,7]. В кони-

* Пересчитано по данным для 15°.

ческом сосуде высокого давления помещался электронагревательный элемент, в котором находилась свинцовая ампула с тетрахлорэтиленом. Измерение давления производилось потенциометрически по манганиновому манометру, помещенному в нижней, холодной части канала сосуда высокого давления. Измерение температуры производилось также потенциометрически по показаниям дифференциальной термопары железо—нихром и медного термометра сопротивления. «Горячий» спай термопары находился в кармане ампулы (см. ниже), «холодный» спай — в нижней части канала сосуда давления (изолированной от нагревательного элемента слюдяными прокладками) внутри термометра сопротивления. В сосуде давления был смонтирован четырехконцевой электроввод, к которому снаружи были подведены провода к манганиновому манометру, медному термометру сопротивления, нагревательному элементу и термопаре.

Тетрахлорэтилен помещался в свинцовую ампулу емкостью ~0,5 *мл* с карманом для термопары, сделанным в стенке ампулы, после чего ампула запаивалась свинцом. Такое расположение термопары обеспечивало от возможных перегревов, которые было труднее обнаружить при помещении термопары в пробку ампулы (как это делалось нами ранее при исследовании полимеризации тетраметилэтилена под давлением до 27 500 *атм* [8]). Применение свинца в качестве материала для ампулы обусловлено его высокой пластичностью и способностью легко передавать внешнее давление. Температура плавления свинца при 20 000 *атм* повышается приблизительно до 460°, что делало возможным проведение наших опытов при 350°.

Нами были проведены опыты с тетрахлорэтиленом при 350° (23 000 *атм*, τ 2 *ч*), 316° (24 000 *атм*, τ 6 *ч*) и 300° (22 000 *атм*, τ 6 *ч* и 10 500 *атм*, τ 3 *ч*). Загрузки тетрахлорэтилена составляли 0,5—0,8 *г*. Приведем подробное изложение результатов опыта при 350° и 23 000 *атм*.

Из ампулы было выгружено твердое вещество темнокоричневого цвета в количестве 0,71 *г*. Перегонкой в вакууме (при 15—17 *мм*) были выделены:

а) гексахлорэтан — 0,31 *г* (44%); после повторной возгонки в вакууме т. пл. 185,3°. По литературным данным [9]: т. пл. 186,8—187,4°

Найдено %: C 9,96; 10,09; 10,06; Cl 89,78; 90,05; 89,98
C_2Cl_6. Вычислено %: C 10,15; Cl 89,85

б) гексахлорбензол — 0,07 *г* (10%); после двукратной перекристаллизации из смеси бензола и этилового спирта и последующей перегонки в вакууме т. пл. 228° (по литературным данным [9] 227°); температура плавления смешанной пробы с гексахлорбензолом 227,6°.

Найдено %: C 25,18; 25,16; Cl 74,61; 74,76
C_6Cl_6. Вычислено %: C 25,28; Cl 74,72

Остаток после перегонки представлял собой смолистое вещество в количестве 0,09 *г* (13%)

Найдено %: C 26,32; 26,22; Cl 69,60; 69,62; зола 1,84; 1,40

В опытах при 316 и 300° были также получены значительные выходы гексахлорэтана (40—50%); наряду с этим в продуктах реакции присутствовало небольшое количество тяжелой жидкости, которая перегонялась из трубки Эмиха в виде бесцветной жидкости в смеси с гексахлорэтаном.

Нами были также проведены опыты с тетрахлорэтиленом в присутствии 4% перекиси бензоила (150°, 30 000 *атм*, τ 7 *ч*) и 5,5% перекиси трет. бутила (200°, 24 700 *атм*, τ 6 *ч*). При этом не было обнаружено ни продуктов полимеризации, ни продуктов термического распада тетрахлорэтилена, который остался неизмененным.

Таким образом, нам не удалось заполимеризовать тетрахлорэтилен в указанных условиях сверхвысокого давления и высокой температуры, что безусловно связано с наличием весьма значительных пространственных затруднений. Вместе с тем в наших опытах не подтвердилось утверждение голландских исследователей [2] о протекании «взрывного» процесса, приводящего к обуглероживанию (карбонизации) тетрахлорэтилена при 150° и давлении 10 000 *атм*. Мы полагаем, что это расхождение обусловлено местными перегревами при опытах этих авторов и плохой теплопередачей в большой массе вещества при быстром протекании процесса.

В изученном интервале давлений 10 500—24 000 *атм* при 300—350° тетрахлорэтилен претерпевает термические превращения почти полностью, вследствие чего не удается установить влияния величины давления на скорость процесса. Однако последующее исследование при более низких давлениях позволило обнаружить весьма значительное ускорение термических превращений тетрахлорэтилена с увеличением давления.

В работе принимал участие механик М. Д. Пушкинский.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы превращения тетрахлорэтилена в интервале давлений 10—30 тыс. *атм* и 150—350° в присутствии и в отсутствие перекисей.

2. Тетрахлорэтилен в изученных условиях не полимеризуется. При 300—350° в течение 2—6 *ч* происходит почти полное термическое превращение его с образованием 40—50% гексахлорэтана и (в меньшем количестве) гексахлорбензола.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР
и
Институт кристаллографии
Академии наук СССР

Поступило
29. VI. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак и Н. Г. Матвеева, Изв. АН СССР, ОХН **1953**, 344.
2. K. H. Klaassens, J. H. Gisolf, J. Pol. Sci. **10**, 149 (1953).
3. W. Löb, Z. Elektrochem. **11**, 938 (1905).
4. J. A. Krynitzky, H. W. Carhart, J. Am. Chem. Soc. **71**, 816 (1949).
5. J. Timmermans, Physico-chemical constants of pure ogranic Compounds, N. Y., 1950, 278.
6. В. П. Бутузов, М. Г. Гоникберг и С. П. Смирнов, ДАН **89**, 651 (1953).
7. В. П. Бутузов и М. Г. Гоникберг, ДАН **91**, 1083 (1953).
8. М. Г. Гоникберг, В. П. Бутузов и В. М. Жулин, ДАН **97**, 1023 (1954).
9. Словарь органических соединений, ИЛ, М., 1949, стр. 162.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 6

В. К. КУСКОВ и В. А. ЖУКОВА

ЭТЕРИФИКАЦИЯ В ПРИСУТСТВИИ БОРНОЙ КИСЛОТЫ И СИНТЕЗ ЕЕ ЭФИРОВ*

Борная кислота относится к весьма слабым кислотам. По современным данным [1,2], молекулы борной кислоты соединяются между собой за счет водородных связей так, что по строению она сходна с высокомолекулярными соединениями. Можно предположить, что именно поэтому затруднено отщепление протона и борная кислота является очень слабой кислотой, так же как и продукты дегидратации борной кислоты — «полиборные кислоты», и что в условиях, препятствующих ассоциации или полимеризации молекул борной кислоты или полиборных кислот, кислые свойства должны быть выражены более отчетливо. Известно, что в присутствии многоатомных спиртов (глицерина, маннита) борная кислота образует комплексные соединения, которые титруются с фенолфталеином, как если бы борная кислота была одноосновной кислотой средней силы [3]. Эфиры борной кислоты образуют комплексные соединения с алкоголятами натрия строения $Na^+[(AlkO)_4B]^-$, которые имеют свойства солей сравнительно сильной кислоты [4].

Эти наблюдения позволяют предположить, что в некоторых условиях борная кислота (или диборная, тетраборная и другие продукты ее ангидризации) будут вести себя как сравнительно сильные кислоты. Одним из критериев «силы» кислоты является ее активность в качестве катализатора [5], в частности реакции этерификации. В настоящем исследовании мы нашли, что при условии удаления реакционной воды, при 160—200°, борная кислота катализирует реакцию этерификации карбоновых кислот, как то: бензойной, фталевой, адипиновой. Для этерификации применяли спирты, не смешивающиеся с водой,— бутиловый, изобутиловый, изоамиловый. В процессе реакции отгоняли воду в водоотборную пробирку, т. е. реакцию проводили в приборе Дина — Старка. Спирт добавляли по каплям в нагретую смесь карбоновой и борной кислот так, чтобы температура поддерживалась ~200° и не ниже 160°. Если прикапывать спирт слишком быстро, температура кипения реакционной массы понижается и этерификация прекращается, что легко заметить — в водоотборную пробирку перестает отгоняться вода. К концу реакции температура кипения реакционной массы понижается.

Замена борной кислоты на метаборную не улучшает течения реакции. Борные кислоты, очевидно, в последней стадии реакции, превращаются в эфиры борной кислоты; метаборатов не получается. Смолистых продуктов при этерификации не образуется. Полученный эфир можно выделять простой перегонкой реакционной массы, так как осмоления при этом не происходит; однако в этом случае обычно трудно отделить полученный эфир от борного эфира вследствие близости точек кипения. Промывкой водой, слабым раствором соды и затем опять водой легко гидролизующиеся бор-

* Работа выполнена по индивидуальной теме акад. С. И. Вольфковича по Отделению химических наук АН СССР.

ные эфиры и примеси борной и карбоновой кислот легко удаляются. Если вследствие низкой температуры кипения компонентов смесь нельзя нагреть до 160° (лучше даже до 200°), этерификации не происходит. Например, получить эфиры уксусной и масляной кислот в присутствии борной кислоты не удалось.

Исследуя протекающую реакцию, мы установили, что в отсутствие борной кислоты этерификация с бутиловым спиртом не протекает. Этерификация бензойной кислоты изоамиловым спиртом, описанная Лакруа и Вижье [6], протекает только частично—более 1/3 кислоты не вступает в реакцию, т. е. данные указанных авторов не подтвердились. Далее оказалось, что эфиры борной кислоты не являются промежуточными соединениями при этерификации карбоновых кислот, в присутствии борной кислоты. Действительно, при замене борной кислоты ее эфиром этерификация протекала значительно медленнее и не до конца, причем триалкилборат частично отгонялся с водой и спиртом. Этого не происходило при этерификации в присутствии борной кислоты. Нельзя также считать, что при взаимодействии с продуктами ангидризации борной кислоты образуется ангидрид карбоновой кислоты или «смешанный» ангидрид, который затем ацилирует спирт. В контрольном опыте мы нагревали с водоотборной пробиркой (в приборе Дине—Старка) бензойную кислоту в смеси с борной, в присутствии ксилола до 200—220° в течение 4 *ч*. При этом 0,5 *мол* борной кислоты отщепляли 6,5 *мл* воды (~0,35 *мол*) вследствие ангидризации борной кислоты. Из реакционной смеси, оставшейся в колбе, отгонкой была получена бензойная кислота, но не бензойный ангидрид. Очевидно, что бензойного ангидрида в условиях реакции этерификации не получается.

Наконец при этерификации не играют роли катализатора смешанные ангидриды борной кислоты с карбоновой кислотой. Это демонстрирует следующий опыт. Фталевый ангидрид при нагревании с борной кислотой образует смешанный ангидрид, борфталат [7]. Взаимодействие фталевого ангидрида с бутиловым спиртом в присутствии борфталата протекает весьма плохо; образуется монобутилфталат, а дибутилфталата получается мало. Наоборот, в том случае, если фталевый ангидрид предварительно нагрет с бутиловым спиртом, т. е. превратился в монобутилфталат, не образующий соединений с борной кислотой, этерификация его в присутствии борной кислоты, с образованием дибутилфталата, вполне возможна.

Тем же способом, т. е. нагреванием компонентов с отгонкой воды в водоотборную пробирку, получаются эфиры борной кислоты по схеме:

$$3ROH + H_3BO_3 \rightarrow B(OR)_3 + 3H_2O.$$

Реакция успешно протекает при 80° и выше. Вода отгоняется с этерифицирующим спиртом или, если он растворим в воде, с специально добавленными бензолом, толуолом или ксилолом. Трипропилборат, синтез которого протекал при 82°, уже получается с хорошим выходом. Трибутилборат получается гладко; при отгонке реакционная вода отгоняется с избытком бутилового спирта при 113—125° или же с добавленным в реакционную смесь бензолом при 80°. Синтез изопропилбората протекал при 73° (температура кипения смеси), причем борная кислота прореагировала не полностью, и выход эфира составлял всего 30%.

Описанный способ получения удобен как препаративный. Ранее предложенные способы получения борных эфиров взаимодействием спиртов с борноуксусным ангидридом [7], хлористым бором [8], борилсульфатом [9] или борным ангидридом [10] этерификацией в присутствии соляной кислоты [11] или же способ получения бутилбората из борной кислоты и абсолютного бутанола [12] менее удобны и нередко дают плохие выходы. Последний способ позднее был применен и для получения некоторых других эфиров борной кислоты [13].

Проведенное исследование показывает, что уже ~80° возможна этерификация борной кислоты, причем вопреки литературным данным [14], присутствия другой минеральной кислоты не нужно. Нельзя предположить, что борная кислота действует просто как водуотнимающее средство, отщепляя воду с образованием метаборной кислоты или других продуктов ангидризации, затем присоединяя воду, образующуюся при этерификации, и т. д. По литературным данным, при температуре ниже 100°, борная кислота не отщепляет воду [2]. Экспериментально мы нашли, что при кипячении бензола (т. е. при 80°) над борной кислотой с водоотборной пробиркой вода не отгоняется, если же в эту смесь добавить бутиловый спирт, немедленно начинается этерификация (при тех же 80°) и отгоняется реакционная вода. Очевидно в условиях неводной среды при 80° и выше борная кислота оказывается достаточно сильной для того, чтобы катализировать реакцию образования борных эфиров. Вероятнее всего в этих условиях не имеет места ассоциация молекул борной кислоты; поэтому она реагирует как кислота сравнительно сильная. Аналогично ускоряется этерификация карбоновых кислот, но, поскольку эта реакция протекает при 160—200°, вероятно, в этом случае в реакции участвует не ортоборная кислота, а продукты ее ангидризации. Выше 100° борная кислота теряет воду, превращаясь, по современным данным [2], в пироборную $H_4B_2O_4$ кислоту, а выше 140° — в тетраборную кислоту. Очевидно, эти кислоты и катализируют реакцию этерификации карбоновых кислот.

Рассмотрение электронной конфигурации борной кислоты не противоречит этим предположениям. Атом бора в борной кислоте, окруженный секстетом электронов, должен быть склонным к проявлению кислых свойств. Анион мономерной молекулы метаборной кислоты должен стабилизироваться за счет симметричных атомов кислорода, аналогично нитрат- или ацетатаниону. Это должно благоприятствовать отщеплению протона. Аналогично могут стабилизоваться анионы диборной и тетраборной кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Синтез эфиров карбоновых кислот

Синтез бутилбензоата. 30,5 *г* (0,25 *мол*) бензойной кислоты и 3,1 *г* (0,05 *мол*) борной кислоты нагрели в трехгорлой колбе с термометром, капельной воронкой и водоотборной пробиркой до 200°. За 8 *ч* добавили из капельной воронки 37 *г* (0,5 *мол*) бутилового спирта при кипячении смеси. Около 2/3 всего спирта прикапано при 200—205°, далее температура в колбе снизилась, к концу — до 155°. По окончании отгонки воды смесь кипятили еще полчаса, затем охлаждали, разбавили 25 *мл* холодной воды и тщательно взболтали. Затем разбавили смесь 50 *мл* бензола, отделили от воды и выпавшей борной кислоты, промыли 5%-ным раствором соды и затем водой. Сушили сернокислым магнием, отгоняли бензол и перегнали бутилбензоат, т. кип. 247—249°; выход 39 *г* (87,6% от теорет.).

Синтез дибутилфталата. Прибор тот же, что и при синтезе бутилбензоата. 30 *г* (0,2 *мол*) фталевого ангидрида и 25 *г* (0,33 *мол*) бутилового спирта нагревали 2 *ч* до 200°. Затем массу охладили до 100°, добавили 2,5 *г* (0,04 *мол*) борной кислоты, нагрели до 200° и по каплям за 12 *ч* добавили 27 *г* (0,37 *мол*) бутилового спирта при кипячении. Температура 200° после добавления 2/3 бутилового спирта постепенно снизилась до 135°. Затем кипятили 5 *ч* до полного прекращения отгонки воды. Дальнейшая обработка, как в предыдущем опыте. Получено 44,6 *г* (80% от теорет.) дибутилфталата с т. кип. 179—182° (3 *мм*).

Аналогично бутилбензоату получены изобутилбензоат, изоамилбензоат и дибутиладипинат. Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

№ по пор.	Полученный эфир	Количество борной кислоты в *г*	Количество спирта в *г*	Температура реакции в °С	Время в часах	Выход эфира	
						в *г*	в % от теорет.
1	Бутилбензоат	30,5	37	200—180, к концу 155	8	39	87,6
2	Изобутилбензоат . . .	30,5	37	То же	10	40	90
3	Изоамилбензоат . . .	30,5	60	»	5	40	83,3
4	Дибутиладипинат . . .	14,6	37	200—140	10	22	85,3
5	Дибутилфталат	30	52	200—135	14	44,6	80

2. Синтез эфиров борной кислоты

Триизопропилборат. В колбу с капельной воронкой, термометром, водоотборной пробиркой и обратным холодильником загружено 15,5 *г* (0,25 *мол*) борной кислоты и 10 *мл* бензола. В капельную воронку помещена смесь 60 *г* (1 *мол*) абсолютного изопропилового спирта и 30 *мл* бензола. Около ¹/₃ этой смеси слили в колбу, смесь кипятили 8 *ч* (т. кип. 71—73°). Затем при кипячении за 7 *ч* добавили по каплям смесь изопропилового спирта с бензолом. После этого в колбу влили еще 10 *мл* бензола и 15 *г* (0,25 *мол*) изопропилового спирта и кипятили еще 3 *ч* до конца отделения воды (т. кип. 73°). Содержимое колбы перегнали с елочным дефлегматором высотой 12 *см*, отбирая фракцию с т. кип. выше 120° (практически до 150°). Повторной перегонкой этой фракции получено 7 *г* (30% от теорет.) триизопропилбората с т. кип. 125—135° (соответственно литературным данным [7]).

Трипропилборат. 7,75 *г* (0,125 *мол*) борной кислоты, 30 *г* (0,5 *мол*) пропилового спирта и 20 *мл* бензола кипятили на песчаной бане с водоотборной пробиркой емкостью 6 *мл* и обратным холодильником, до прекращения отгонки воды — практически 8 *ч*. Температура кипения смеси 83°. Дальнейшая обработка как для изопропилбората. При перегонке собирали фракцию с т. кип. выше 160°. Вторичной перегонкой этой фракции получено 22,4 *г* (95% от теорет.) трипропилбората с т. кип. 177—179°. По литературным данным [7] т. кип. 177°.

Аналогичным способом получен ряд эфиров борной кислоты; их характеристики и отличительные условия синтеза приведены в табл. 2.

В заключение авторы выражают благодарность С. И. Вольфковичу за ряд полезных указаний, данных при выполнении настоящей работы.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что в присутствии борной кислоты возможно этерифицировать нелетучие карбоновые кислоты.
2. Предложен способ получения эфиров борной кислоты.
3. Экспериментально исследованы протекающие реакции и высказаны теоретические предположения об их механизме.

Отделение химических наук
Академии наук СССР

Поступило
29. VI. 1955

Таблица 2

№ по пор.	Наименование полного эфира борной кислоты	Количество спирта на 0,25 *мол* (15,5 *г*) борной кислоты в *г*	Вспомогательная жидкость и ее количество в *мл*	Температура реакции в °С	Время в часах	Выход		Т. кип. в °С (*p* в *мм* рт. ст.)	
						в *г*	в % от теорет.	найдено	литературные данные
1	Пропиловый	60	Бензол 40	83	8	22,4	95	177—179	177[7]
2	Изопропиловый	75	Бензол 50	73	18	7	30	125—135	125—135[7]
3	Бутиловый	74	—	113—122	4	55	95,6	230—235	230—235[6]
4	Изобутиловый	74	—	114	5	53,5	93		
5	Изоамиловый	88	—	124—150	3	64,5	95	252—256	254[6]
6	Вторичнооктиловый	200	—	130—188	3	90	90	180—200(3)	—
7	Циклогексиловый	84	—	220	2	48,5	93	201—203(17)	203(17)[7]
8	Фениловый	75	Толуол 30	126—137	8	64,3	85,4	203—206(3)	
9	Бензиловый	81	Бензол 50		6	75	90	220—225(3)	255(17)
10	β-Хлорэтиловый	71	Бензол 45	108	3	60	94,2	125(5)	*
11	Триэтиленборат (гликолевый)	25	Бензол 40	80	7	23,2	92	127—273	272[6]

* Три-β-хлорэтилборат не описан в литературе. Вещество представляет собой бесцветную жидкость, при хранении темнеет; водой быстро гидролизуется с выделением борной кислоты

Найдено %: B 4,43; 4,46; Cl 42,91; 42,69

$C_6H_2Cl_3B$. Вычислено %: B 4,34; Cl 42,82

ЛИТЕРАТУРА

1. W. H. Zachariasen, J. Chem. Phys. 5, 919 (1937); L. Kristallogr. 88, 150 (1934); 78, 289 (1931).
2. А. В. Николаев, Физико-химическое изучение природных боратов, Изд. АН СССР, М.— Л., 1947.
3. Н. Бассет, Теория количественного анализа, ГОНТИ, 1932, стр. 212.
4. L. Cambi, C. 1914, I, 1412.
5. А. И. Шатенштейн, Теории кислот и оснований, Госхимиздат, М., 1949, стр. 231.
6. J. Lacroix, R. Vigier, C. r. 236, 1289 (1953).
7. A. Pictet, A. Geleznow, Ber. 33, 2225 (1900); H. G. Cook, J. D. Jlett, B. C. Saunders, G. F. Stacey, J. Chem. Soc. 1950, 3125.
8. D. R. Martin, J. Am. Chem. Soc. 73, 2674 (1951).
9. A. Pictet, A. Karl, Bull. Soc. chim. 4, 3, 1122 (1908).
10. J. Schiff, A. Spl. 5, 158 (1868).
11. Е. Хотинский и С. Пупко, Украинский химический журнал 4, 13 (1929).
12. Синтезы органических препаратов, т. 2, ИЛ, 1949, стр. 133.
13. Б. А. Арбузов и В. С. Виноградова, Изв. АН СССР, ОХН 1952, 865; S. Z. Haider, M. H. Khundkar, Md. Siddiqullah, J. Appl. Chem. 1954, 4, ч. 2, 93.
14. А. Е. Чичибабин, Основные начала органической химии, т. 1, Госхимиздат, 1953, стр. 222.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 6

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

А. Н. НЕСМЕЯНОВ, Э. Г. ПЕРЕВАЛОВА, Р. В. ГОЛОВНЯ, Т. В. НИКИТИНА и Н. А. СИМУКОВА

РАЗРУШЕНИЕ ФЕРРОЦЕНОВОГО ЯДРА ГИДРИРОВАНИЕМ И ДЕЙСТВИЕМ ГАЛОИДОВ

Изучение закономерностей замещения водородов ферроцена [1] и его производных требует разработки метода доказательства структуры ди- и полизамещенных ферроцена [2]. Осуществленный Паузоном [3] встречный синтез ди- и полифенилферроценов и 1,1′-дибензгидрилферроцена из соответствующих замещенных циклопентадиенов мало подходит для этой цели не только из-за трудной доступности производных циклопентадиена, но и потому, что он применим лишь для получения углеводородных замещенных. Наиболее целесообразным методом доказательства структуры полизамещенных ферроценов является разрушение железоуглеродной связи с образованием производных циклопентана, например, гидрированием или действием галоидов. Вудворд и сотрудники [4] указывают, что ферроцен не гидрируется при нормальных условиях над восстановленной окисью платины. Фишеру [5] не удалось прогидрировать ферроцен с никелевым катализатором при 150° и 150 *атм*.

В настоящей работе осуществлено разрушение ферроцена и некоторых его производных с образованием циклопентана и его производных действием брома и хлора и гидрированием в жестких условиях водородом в присутствии скелетного никеля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ферроцен гидрировался в циклогексане (30 *г* в 60 *мл*) в присутствии скелетного никеля во вращающемся автоклаве на 500 *мл* 5 *ч* при 300° и еще 4 *ч* при 340°. Начальное давление водорода 120 *атм*, рабочее давление 280 *атм*. Выделено при перегонке на колонке в 35 теоретических тарелок 4,1 *г* циклопентана, т. кип. 47—49° (745 *мм*); n_D^{20} 1,4060; d_4^{20} 0,7440, и 3 *г* смеси с т. кип. 36—47° (745 *мм*); n_D^{20} 1,4040, содержащей циклопентан и 5% н.пентана, если судить по показателю преломления [6]. Литературные данные для циклопентана: т. кип. 48,7—48,8° (742,6 *мм*); n_D^{20} 1,4060; d_4^{20} 0,7450 [6]. 16,2 *г* ферроцена вернулось без изменения. Общий выход циклопентана 7 *г*, 67%, считая на прореагировавший ферроцен.

Выход н.пентана увеличивается до 23% от общего количества циклопентана при использовании свежеприготовленного скелетного никеля. При снижении рабочего давления до 180 *атм* выход н.пентана также увеличивается до 7% от общего количества циклопентана, что согласуется с данными Казанского и Терентьевой [7], показавших, что при повышении давления водорода повышается температура, при которой происходит разрыв циклопентанового кольца в присутствии платинового или никелевого катализатора.

Диацетилферроцен гидрировался в спирте (28 *г* в 60 *мл*). Начальное давление водорода 95 *атм*, рабочее давление 240 *атм*, нагревание проводилось 1 *ч* при 100°, 2 *ч* при 300° и 5 *ч* при 345°. Выделено 9,2 *г* (53%) этилциклопентана (перегнан на колонке в 35 теоретических тарелок) с т. кип. 101,3—102,3°; n_D^{20} 1,4202; d_4^{20} 0,7656 и 3,6 *г* диэтилферроцена [8] (15% от взятого в реакцию диацетилферроцена). Литературные данные для этилциклопентана: т. кип. 100,5—101,5° (740 *мм*); n_D^{20} 1,4202; d_4^{20} 0,7654 [9]; т. кип. 101—102° (747 *мм*); n_D^{20} 1,4200; d_4^{20} 0,7662 [10].

Ферроцендикарбоновая кислота гидрировалась в виде натриевой соли в водном растворе (4,3 *г* в 50 *мл*) 1 *ч* при 180° и 2,5 *ч* при 265°. Начальное давление водорода 122 *атм*, рабочее давление 260 *атм*. Получена циклопентанкарбоновая кислота (2 *г*, 65%), идентифицированная в виде *p*-бромфенацилового эфира; температура плавления полученного эфира и смешанной пробы с заведомым эфиром 75—76°.

При гидрировании ферроцендикарбоновой кислоты в циклогексане (5 *ч* при 265°

и 200 *атм*) получено 37% циклопентана и небольшое количество ферроцена. Гидрирование в спиртовом растворе (30 *г* в 100 *мл*) привело к образованию циклопентанкарбоновой кислоты (3,5 *г*, 14%) и этилового эфира циклопентанкарбоновой кислоты (5,2 *г*, 17%) с т. кип. 168,5—170°; n_D^{20} 1,4362; d_4^{20} 0,9504. Литературные данные для этилового эфира циклопентанкарбоновой кислоты: т. кип. 171,9° (737 *мм*); 89,3° (45 *мм*): n_D^{20} 1,4360; d_4^{20} 0,9523 [11].

Ди(*p*-нитрофенил)ферроцен гидрировался в циклогексане (12 *г* в 130 *мл*) 1 *ч* при 142°, 3 *ч* при 195°, 1 *ч* при 250° и 3 *ч* при 326°. Начальное давление водорода 120 *атм*, рабочее давление 280 *атм*; при быстром нагревании автоклава произошел взрыв. Выделено 1,3 *г* (15,3% от теорет.) циклопентилциклогексана с т. кип. 75—76°/6 *мм*; n_D^{21} 1,4750; d_4^{21} 0,8818. Литературные данные для циклопентилциклогексана: т. кип. 214°; 225—227°; n_D^{21} 1,4728, 1,4767; d_4^{21} 0,8780, 0,8813 [12,13].

Кроме циклопентилциклогексана образуется значительное количество светло-коричневой смолы, не растворимой в воде и эфире, растворимой в хлороформе, содержащей азот и железо и быстро меняющейся на воздухе. При более длительном гидрировании не удается ни увеличить выход циклопентилциклогексана, ни уменьшить смолообразование (на трудности при гидрировании ароматических аминов в присутствии скелетного никеля указывается в литературе) [14].

Таким образом, получение этилциклопентана, циклопентилкарбоновой кислоты и циклопентилциклогексана при гидрировании диацетилферроцена, натриевой соли ферроцендикарбоновой кислоты и ди-(*p*-нитрофенил)ферроцена соответственно является первым химическом доказательством того, что заместители в этих соединениях находятся в разных кольцах ферроценового ядра.

Далее нами было осуществлено разрушение ферроценового ядра бромом и хлором. Ранее нами было сообщено [15], что при кипячении ферроцена с бромом в CCl_4 образуется пентабромциклопентан. При кипячении в течение часа ферроцена с бромом в CCl_4 (на 1 *моль* ферроцена 6,5 *моля* брома) выход пентабромциклопентана 70% от теорет., т. пл. 103—104°, кристаллизуется из спирта и CCl_4. При увеличении количества брома, так же как и при удлинении времени нагревания, выход пентабромциклопентана увеличивается до 80—82%, но образуется смесь стереоизомеров с т. пл. 83—101°

Найдено %: C 13,39; 13,30; H 1,09; 1,08; Br 85,75; 85,52
$C_5H_5Br_5$. Вычислено %: C 12,92; H 1,08; Br 85,96

Действие хлора также может быть использовано для расщепления ферроценового ядра. Если в раствор ферроцена в CCl_4 (1,86 *г* в 40 *мл*) пропускать в течение 2 *ч* хлор при комнатной температуре, то получается пентахлорциклопентан с выходом 62%, считая на прореагировавший ферроцен; 3% ферроцена остается в виде катиона. Выход пентахлорциклопентана повышается до 90%, если к охлажденному до 0° насыщенному хлором CCl_4 (80 *мл*) приливать постепенно раствор ферроцена в CCl_4 (3,72 *г* в 20 *мл*) и затем в течение 2 *ч* пропускать хлор при 0°. Пентахлорциклопентан кристаллизуется из 70%-ного спирта, хорошо возгоняется в вакууме, т. пл. 38—39°

Найдено %: C 24,72; 24,66; H 2,17; 2,20
$C_5H_5Cl_5$. Вычислено %: C 24,76; H 2,06

Ферроцен устойчив к действию иода. После часа кипячения раствора ферроцена и иода в уксусной кислоте ферроцен был выделен без изменения (образовавшийся комплекс ферроцена с иодом восстановлен тиосульфатом натрия).

Разрушение ферроценового ядра бромом было применено к ферроценкарбоновой и ферроцендикарбоновой кислотам. При действии брома (кипячение 1 *ч* в CCl_4) на ферроценкарбоновую кислоту происходит ее полное разрушение с образованием смеси стереоизомеров пентабромциклопентана с т. пл. 80—100°, выход 44% (изомер с т. пл. 103—104° выделен после однократного хроматографирования на силикагеле) и бромсодержащей карбоновой кислоты, которая при нагревании до 90° разлагается с выделением газа и почернением, хорошо растворяется в эфире, спирте, бензоле, не растворяется в петролейном эфире. Структура не установлена

Найдено %: C 25,80; 25,80; H 1,98; 2,15; Br 62,81; 62,96

При разрушении бромом ферроцендикарбоновой кислоты была выделена только описанная выше бромсодержащая карбоновая кислота; пентабромциклопентан не был обнаружен даже при хроматографическом разделении продуктов реакции.

Таким образом, разрушение ферроцендикарбоновой кислоты бромом подтверждает найденный при гидрировании результат, что карбоксильные группы находятся в разных кольцах.

Одним из нас и Н. А. Волькенау действием брома расщеплен этилферроцен, при этом выделен пентабромциклопентан с т. пл. 103—104°. Расщепление ферроценового ядра бромом может быть использовано для доказательства наличия незамещенного

кольца в производных ферроцена. Этот метод, в отличие от гидрирования, не требует больших количеств вещества, так как пентабромциклопентан легко может быть отделен при помощи хроматографической адсорбции.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что ферроцен и его производные разрушаются бромом и хлором, а также водородом в жестких условиях в присутствии скелетного никеля с образованием циклопентана или его производных соответственно.

2. Доказано гидрированием, что в диацетилферроцене, ферроцендикарбоновой кислоте и ди(*p*-нитрофенил)ферроцене заместители находятся в разных кольцах

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
5. III. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, Р. В. Головня и О. А. Несмеянова, ДАН **97**, 459 (1954).
2. А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова и Р. В. Головня, ДАН **99**, 539 (1954).
3. P. L. Pauson, J. Am. Chem. Soc. **76**, 2187 (1954).
4. R. B. Woodward, M. Rosenblum, M. C. Whiting, J. Am. Chem. Soc. **74**, 3458 (1952).
5. E. O. Fischer, Ang. Chem. **67**, 475 (1955).
6. Б. А. Казанский и Т. Ф. Буланова, Изв. АН СССР, ОХН **1947**, 29.
7. Б. А. Казанский и Е. М. Терентьева, ДАН **72**, 511 (1950).
8. А. Н. Несмеянов и Н. А. Волькенау, ДАН **107**, 262 (1956).
9. Н. Д. Зелинский, Б. А. Казанский и А. Ф. Платэ, Ber. **68**, 1871 (1935).
10. Н. Д. Зелинский и Е. М. Шахназарова, Изв. АН СССР, ОХН **1936**, 572.
11. F. C. Whitmor, J. N. Cosby, W. S. Sloatman, D. G. Clarke, J. Am. Chem. Soc. **64**, 1802 (1942).
12. Н. Д. Зелинский и И. Н. Тиц, Ber. **64**, 186 (1931).
13. Н. Д. Зелинский и И. Н. Тиц, Ber. **58**, 2760 (1925).
14. A. E. Barkdoll, D. C. England, H. W. Gray, W. Kirk, Jr., G. M. Whitman, J. Am. Chem. Soc. **75**, 1156 (1953).
15. А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова и О. А. Несмеянова, ДАН **100**, 1099 (1935).

А. Ф. ПЛАТЭ и М. А. ПРЯНИШНИКОВА

ПОЛУЧЕНИЕ БИЦИКЛО-2,2,1-ГЕПТАДИЕНА-2,5 КОНДЕНСАЦИЕЙ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА С АЦЕТИЛЕНОМ

За последнее время значительный интерес привлекает к себе альдрин — новый эффективный препарат для борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур, отличающийся высокой токсичностью для насекомых и безопасный для растений.

Альдрин (I) (1,2,3,4,10,10-гексахлор-1,4,5,8-диэндометилен-1,4,4а,5,8,8а-гексагидронафталин) получается конденсацией гексахлорциклопентадиена с бицикло-2,2,1-гептадиеном-2,5 [1]:

Cl, Cl, Cl, Cl, CCl_2 + CH_2 ⟶ Cl, Cl, Cl, Cl, CCl_2, CH_2 (I)

Бицикло-2,2,1-гептадиен-2,5 был получен с выходом 25% отщеплением хлористого водорода от 2-хлорбицикло-2,2,1-гептена-5 и отщеплением хлора от 2,3-дихлорбицикло-2,2,1-гептена-5 [2]; кроме того, в одном патенте [3] описано его получение конденсацией ацетилена с циклопентадиеном с выходом 32%.

В связи с тем интересом, который представляет альдрин, нами в 1955 г. были

поставлены опыты по конденсации циклопентадиена с ацетиленом в автоклаве под давлением при различных температурах:

$$CH_2 + CH \equiv CH \longrightarrow CH_2$$

При 290—320° выход бицикло-2,2,1-гептадиена-2,5 составил 40—45% от теорет. Из этого препарата конденсацией его с гексахлорциклопентадиеном в Научном институте по удобрениям и инсектофунгисидам им. Я. В. Самойлова был получен альдрин [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Опыты по получению бицикло-2,2,1-гептадиена-2,5 проводились во вращающемся стальном автоклаве емкостью 1 *л*, помещенном в печь с электрообогревом. В автоклав загружали 20 *г* циклопентадиена и 20 *мл* изопентана, после чего автоклав закрывали и создавали давление ацетилена в 9—10 *атм*. Затем автоклав нагревали до заданной температуры, при которой его выдерживали от 5 до 60 *мин*. Максимальное давление при этом не превышало 30 *атм*. По охлаждении автоклава его разгружали и реакционную массу разгоняли. Полученный бицикло-2,2,1-гептадиен-2,5 имел следующие свойства: т. кип. 89,5—90,5°; n_D^{20} 1,4693; d_4^{20} 0,9056.

Литературные данные: т. кип. 89—89,5°; n_D^{26} 1,4670; d_4^{26} 0,8992 [2]; т. кип. 83—84° (620—635 *мм*); n_D^{20} 1,4685—1,4720; d_{20} 0,8770—0,9100 [3].

Выход, %
0 10 20 30 40
220 240 260 280 300 320 °C

Зависимость выхода бицикло-2,2,1-гептадиена-2,5 от температуры: ——— — продолжительность нагревания 30 *мин*; - - - - — продолжительность нагревания 5 *мин*

Зависимость выходов бицикло-2,2,1-гептадиена-2,5 от температуры опыта и продолжительности нагревания показана на фигуре. Из этих данных видно, что при длительности нагревания 30 *мин* реакция диенового синтеза между циклопентадиеном и ацетиленом ниже температуры 230° не проходит. С повышением температуры выход бицикло-2,2,1-гептадиена постепенно возрастает и достигает максимума, равного 40%, при 295—305°. С дальнейшим повышением температуры опыта, в результате значительного осмоления продуктов реакции, выход целевого продукта резко падает. Однако при меньшей продолжительности нагревания температурный оптимум реакции, видимо, лежит выше. Так, при 320° и длительности нагревания 5 *мин* выход бицикло-2,2,1-гептадиена-2,5 составил 45%. Исследование продолжается.

ВЫВОДЫ

Конденсацией циклопентадиена с ацетиленом под давлением получен с выходом 40—45% бицикло-2,2,1-гептадиен-2,5 — исходный продукт для синтеза инсектисида альдрина.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
28. III. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. R. E. Lidov, Ам. пат. 2635977, 21 апр. 1953 г.; C. A. 48, 2769h (1954); B. Soloway, Ам. пат. 2676131; 20 апр. 1954 г.; C. A. 48, 8473e (1954).
2. J. Hine, J. A. Brown, L. H. Zalkow, W. E. Gardner, M. Hine, J. Am. Chem. Soc. 77, 594 (1955).
3. J. Hyman, Бельг. пат. 498176, 15.I, 1951 г.; C. A. 49, 372a (1955).
4. Л. Г. Вольфсон, Н. Н. Мельников, А. Ф. Платэ, Ю. Н. Сапожков и Г. С. Тайц, ДАН 105, 1252 (1955).

К. Т. ПОРОШИН

О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ РЕАКЦИИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АНГИДРИДОВ N-КАРБОКСИ-α-АМИНОКИСЛОТ

За последнее время уделяется большое внимание синтезу и изучению свойств поли-α-аминокислот, поскольку эти соединения в известной степени являются аналогами простейших белков, а также некоторых антибиотиков и гормонов. Наряду с поликонденсацией эфиров α-аминокислот, существенное развитие приобрели исследования реакции полимеризации ангидридов N-карбокси-α-аминокислот [1]. Длительное время многими исследователями [2] принималось положение, согласно которому механизм реакции полимеризации (1) состоит в инициировании и распространении этой реакции, причем образующиеся полипептиды не могут реагировать друг с другом, после того как израсходован весь ангидрид N-карбокси-α-аминокислоты

$$\begin{array}{l}RCH-CO \\ | \qquad\qquad \diagdown \\ | \qquad\qquad\quad O + XH \rightarrow XCOCHRNH_2 + CO_2 \\ | \qquad\qquad \diagup \\ NH-CO\end{array}$$

$$X(COCHRNH)_n + \begin{array}{l}RCH-CO \\ | \qquad\quad \diagdown \\ | \qquad\qquad O \\ | \qquad\quad \diagup \\ NH-CO\end{array} \rightarrow X(COCHRNH)_{n+1} + CO_2, \qquad (1)$$

где $X = OH'$, R_2N, OR — являются инициаторами.

В качестве инициатора может быть вода, амины и спирты. В случае применения в качестве инициатора воды, в полиаминокислотах, полученных в результате реакции полимеризации ангидридов N-карбокси-α-аминокислот, количество карбоксильных групп должно соответствовать наличию конечных аминных групп. Однако, как показали Села и Бергер [3] и Слютерман и Лабриер [4], количество карбоксильных групп в поли-α-аминокислотах оказалось выше, чем это предполагалось по реакции (1).

Села и Бергер [3] высказали предположение о возможности, наряду с главной реакцией (1), процесса (2), при котором аминная группа пептида реагирует со второй карбонильной группой ангидрида N-карбокси-α-аминокислоты, образуя соединение со свободной карбоксильной группой

$$OH(COCHRNH)_n\,OH + \begin{array}{l}\quad CO-CHR \\ \diagup \qquad\quad | \\ O \qquad\qquad | \\ \diagdown \qquad\quad | \\ \quad CO-NH\end{array} \rightarrow OH(COCHRNH)_m \cdot CO \cdot NHCHRCOOH. \qquad (2)$$

Следовательно, при реакции (2) могут образоваться пептидные карбаминовые соединения, которые дают гидантион аминокислоты или гидантоин-пептиды, например

$$\begin{array}{l}NHCHRCONHCHRCOOH \\ | \\ OCOH\end{array} \rightarrow \begin{array}{l}CHR-CO \\ | \qquad\quad \diagdown \\ | \qquad\qquad N-CHR-COOH + H_2O \\ | \qquad\quad \diagup \\ NH-CO\end{array}$$

Вессели и Мейер [5], а также Гренахер и Вольф [6] выделили из полипептидов, полученных из ангидридов N-карбокси-α-аминокислот, соответствующие гидантоины.

Существенным доказательством возможности реакции типа (2) являются исследования Бергера, Села и Качальского [7], Фартинг [8], показавших, что ангидрид N-карбокси-α-аминокислоты может реагировать с метилатом натрия в присутствии метилового спирта, образуя или метиловый эфир натриевой соли N-карбокси-α-аминокислоты (главная реакция), или натриевую соль карбометоксиаминокислоты, т. е.

$$RCH\begin{array}{l}\diagup NHCOONa \\ \diagdown COOCH_3\end{array} \quad \text{или} \quad RCH\begin{array}{l}\diagup NHCOOCH_3 \\ \diagdown COONa\end{array}$$

В этой связи заслуживают внимания и работы Френкель, Неуфельда и Качальского [9].

Наши исследования [10] благодаря разработанному методу дали возможность ранее установить количество дикетопиперазинов в продуктах поликонденсации эфиров глицина и *d*, *l*-аланина. Пользуясь этим методом, мы установили количество дикетопиперазинов и в продуктах полимеризации ангидридов N-карбоксиглицина и *d*, *l*-аланина, проведенной как отдельно с каждым ангидридом этих аминокислот, так и при совместной их полимеризации.

Следует указать, что Слютерман и Лабриер [4] выделили до 2% дикетопиперазина экстракцией его смесью горячей водой и спиртом из полиглицина, полученного полимеризацией в растворе ангидрида N-карбоксигликоколя. На основании этого факта, а также наших данных, подтверждающих наличие дикетопиперазина в продуктах полимеризации ангидридов N-карбокси-α-аминокислот, можно высказать предположение, что наряду с главной реакцией, при которой образуются линейные полимеры, и реакцией образования гидантоинпептидов идет процесс, в результате которого возникают дикетопиперазины. В связи с этим реакцию полимеризации ангидридов N-карбокси-α-аминокислот можно предположить идущей по следующему механизму:

RCH — CO
| \
| O + H_2O → NHRCHCOOH → $H_2NCHRCOOH + CO_2$
| / |
NH — CO   OCOH

RCH — CO
| \
| O + $H_2NCHRCOOH$ →
| /
NH — CO

→ $H_2NCHRCONHCHRCOOH + CO_2$ (А)

→ NHCHRCONHCHRCOOH →(Б) RCH — CO / NH — CO \ NCHRCOOH + H_2O и т. д.
   |
   OCOH

→(В) NH / CHR — CO / CO — CHR \ NH + H_2O + CO_2

Необходимо заметить, что при этом не исключена возможность образования дикетопиперазинов, при некоторых температурных условиях, непосредственно из дипептидов [11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения ангидридов N-карбоксигликоколя и *d*, *l*-аланина применялись карбобензоксипроизводные этих аминокислот. Карбобензоксиглицин получался путем постепенного прибавления в течение 10—15 *мин* карбобензоксихлорида в количестве 21 *г* и 25 *мл* 4 *N* NaOH к 7,5 *г* гликоколя, растворенного в 50 *мл* 2*N* NaOH. Реакция шла на холоду в продолжение 30—40 *мин*. Затем следовала двухкратная промывка серным эфиром, после чего водная часть подкислялась по конго-рот концентрированной соляной кислотой. Выпавшие кристаллы N-карбобензоксиглицина промывались водой. Обычно не требовалось повторной кристаллизации, так как получались хорошие результаты:

Найдено %: C 57,42; H 5,37; N 6,64
$C_{10}H_{11}O_4N$. Вычислено %: C 57,39; H 5,30; N 6,70

Молекулярный вес N-карбобензоксиглицина 209,1; т. пл. 120°.

Карбобензокси-*d*, *l*-аланин приготовлялся по способу, описанному выше. К 8,9 *г* *d*, *l*-аланина, растворенного в 50 *мл* 2 *N* NaOH, порциями прибавляли 24 *г* карбобензоксихлорида и 25 *мл* 4 *N* NaOH. После первой кристаллизации соединение плавилось при температуре 114°; молекулярный вес 223,1. Элементарный анализ дал следующие результаты:

Найдено %: C 59,20; H 5,85; N 6,32
$C_{11}H_{13}O_4N$. Вычислено %: C 59,16; H 5,87; N 6,28

Ангидриды N-карбоксиглицина и *d,l*-аланина получались путем перевода карбобензоксипроизводных этих аминокислот в абсолютном эфире при помощи пятихлористого фосфора в хлорангидриды карбобензоксиаминокислот с последующим отщеплением хлористого бензила и кристаллизацией образовавшегося ангидрида. Для ангидрида N-карбоксигликоколя:

Найдено %: C 35,75; H 3,01; N 13,8
$C_3H_3O_3N$. Вычислено %: C 35,6; H 2,9; N 13,8

Для ангидрида N-карбокси *d,l*-аланина:

Найдено %: C 41,9; H 4,55; N 12,35
$C_4H_5O_3N$. Вычислено %: C 41,7; H 4,3; N 12,2

Полимеризация ангидридов N-карбокси-α-аминокислот производилась в блоке при уменьшенном давлении — 10—12 *мм*. Во всех случаях инициатором реакции являлась вода. После окончания полимеризации полученная поли-α-аминокислота, глицин или *d,l*-аланин, а также продукты совместной полимеризации ангидридов N-карбоксипроизводных этих аминокислот, взятых в соотношении 1 : 1, тщательно промывались абсолютным эфиром и подвергались исследованию на количественное содержание дикетопиперазина по разработанному нами методу [10]. Результаты исследования приведены в таблице, в которой показаны условия полимеризации (температура и время реакции), степень полимеризации *n* и содержание дикетопиперазинов в полученных поли-α-аминокислотах.

Таблица

Наименование α-полиаминокислоты	Условия полимеризации		*n*	Содержание дикетопиперазинов в %
	температура в °C	время в часах		
Полигликоколь	100	3	6	13,03
	165	2	10	9,25
	160	2	45	5,33
Поли-*d,l*-аланин	150	2	12	18,36
	100	2,5	14	5,02
	100	4	20	2,34
Полигликоколь *d,l*-аланин . . .	105	5	10	6,48
	95	4	34	1,85
	160	2	58	0,37

ВЫВОДЫ

1. Проведены реакции полимеризации ангидридов N-карбокси глицина и *d,l*-аланина и установлены количества образовавшихся дикетопиперазинов в продуктах полимеризации.

2. Высказано предположение о механизме реакции полимеризации ангидридов N-карбокси-α-аминокислот, при которой образуются дикетопиперазины.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
27. III. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Katchalski, Advances Protein Chem. 6, 123 (1951).
2. F. Wessely, Z. physiol. Chem. 146, 72 (1925); A. C. Farthing, J. Chem. Soc. 1950, 3213; S. Waley, J. Watson, Proc. Roy. Soc. A199, 499 (1949); R. Woodward, C. Schramm, J. Am. Chem. Soc. 69, 1551 (1947);

L. Gold, J. Chem. Phys. 21, 1190 (1953); R. Becker, M. Stahmann, J. Biol. Chem. 204, 737 (1953).
3. M. Sela, A. Berger, J. Am. Chem. Soc. 75, 6350 (1953); 77, 1893 (1955).
4. L. Sluyterman, R. Labrieyre, Rec. trav. chim. 73, 347 (1954).
5. F. Wessely, J. Mayer, Monatsh. Chem. 50, 439 (1928).
6. Ch. Gränacher, G. Wolf, Helv. 11, 172 (1928).
7. A. Berger, M. Sela, E. Katchalski, Anal. Chem. 25, 1554 (1953).
8. A. C. Farthing, J. Chem. Soc. 1950, 3213.
9. M. Frenkel, O. Neufeld, E. Katchalski, Nature 144, 832 (1939).
10. К. Т. Порошин, Т. Д. Козаренко и Ю. И. Хургин, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 773.
11. H. Schramm, B. Kestle, Makromol. Chem. 13, 103 (1954).

Я. Л. ГОЛЬДФАРБ и М. Л. КИРМАЛОВА

О ДИ-2-ТИЕНИЛКАРБИНОЛЕ

Как известно, химия тиофена в своем развитии во многом повторяла химию бензола; это относится как к синтезированным объектам, так и к методам синтеза. Остаются поэтому неясными причины, по которым до настоящего времени не описан (насколько об этом можно судить по доступным литературным источникам) тиофеновый аналог столь сравнительно простого и доступного соединения, как бензгидрол. Возможно, что здесь сыграла роль легкая изменчивость ди-2-тиенилкарбинола (I) (см. ниже); в этом отношении он сходен с три-(2-тиенил)карбинолом, который удалось выделить только в виде солей [1], и отличается от сравнительно устойчивых алкил-(или арил)-тиенилкарбинолов.

В плане ведущейся в нашей лаборатории работы по синтезу производных ди-2-тиенилметана нами была сделана попытка получить ди-2-тиенилкарбинол обычным магнийорганическим синтезом, как это описано для бензгидрола, метил-2-тиенилкарбинола [2] и фенил-2-тиенилкарбинола [3]. Однако в этих условиях реакция идет с сильным осмолением и удается выделить лишь в небольшом количестве эфир (II). Сам карбинол мы получили, несколько изменив условия, именно, проводя синтез в атмосфере азота и разлагая магнийорганический комплекс не кислотой, а, как это часто принято, раствором хлористого аммония. Следы кислоты и нагревание на водяной бане в течение 5 *мин* влекут за собой превращение карбинола (I) в эфир (II); это

(I) (II)

превращение сопровождается сильным осмолением. Работа по изучению свойств и превращений ди-2-тиенилкарбинола продолжается.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение эфира (II). Раствор 2-тиенилмагнийбромида в эфире, приготовленный из 8,2 *г* 2-бромтиофена и 1,2 *г* магния, прибавлен по каплям при перемешивании к охлаждаемому до 0° раствору 5,6 *г* 2-тиофенальдегида в 10 *мл* сухого эфира. Выпавший желтый осадок разлагался при охлаждении льдом 14 *мл* разбавленной (1 : 1) соляной кислоты. Темный эфирный раствор отделен, промыт раствором бисульфита натрия, водой и высушен сульфатом магния. После удаления эфира осталось темное кристаллизующееся масло. Промытое спиртом вещество обработано горячим лигроином. При охлаждении выпал кристаллический осадок с т. пл. 79° (1,4 *г*). После перекристаллизации из лигроина и спирта температура плавления эфира 81,5—82,5°. При хранении на холоду эфир темнеет.

Найдено %: C 57,88; 57,69; H 3,81; 3,79
$C_{18}H_{14}OS_4$. Вычислено %: C 57,72; H 3,77

Получение ди-2-тиенилкарбинола (I). 8,4 *г* 2-тиофенальдегида в 20 *мл* эфира прибавлены при охлаждении (0+5°) к раствору 2-тиенилмагнийбромида в эфире, приготовленному из 12,6 *г* 2-бромтиофена и 1,9 *г* магния. Реакция проводилась в атмосфере азота. После прекращения прибавления смесь перемешивалась 20 *мин.* Выпавший осадок разлагался при охлаждении 40 *мл* концентрированного раствора хлористого аммония. Эфирный слой отделен и высушен сульфатом магния. После испарения эфира осталось 12,3 *г* светлого масла, которое закристаллизовалось при охлаждении. Небольшая часть кристаллов отжата на пористой тарелке и перекристаллизована два раза из лигроина: т. пл. 56—57°. Карбинол желтеет при хранении на холоду.

Найдено %: C 55,44; 55,35; H 4,06; 3,99
$C_9H_8OS_2$. Вычислено %: C 55,07; H 4,11

ВЫВОДЫ

Описан синтез ранее неизвестных ди-2-тиенилкарбинола и его эфира.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
2. III. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Чичибабин и Н. Н. Гаврилова, ЖРХО 46, 1614 (1914) W. Schlenk, R. Ochs, Ber. 48, 676 (1915).
2. J. A. Blanchette, E. V. Brown, J. Am. Chem. Soc. 73, 2779 (1951).
3. K. E. Hamlin, A. W. Weston, F. E. Fischer, R. J. Michaels, J. Am. Chem. Soc. 71, 2731 (1949).

Н. И. ШУЙКИН и И. Ф. БЕЛЬСКИЙ

О РАСКРЫТИИ ТЕТРАГИДРОФУРАНОВОГО ЦИКЛА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГАЛОИДНЫХ СОЛЕЙ АЛЮМИНИЯ

Исследованиями ряда авторов установлено, что цикл тетрагидрофурана может раскрываться под действием галоидоводородов с образованием соответствующих галоидопроизводных алифатического ряда. Так, Фробе и Хохштеттер [1] получили 1,4-дихлорпентан при нагревании тетрагидросильвана с концентрированной соляной кислотой в запаянной трубке при 60° в течение 4 *ч*.

В работе Старра и Хиксона [2] было установлено, что взаимодействие сухого хлористого водорода с тетрагидрофураном приводит к образованию бутиленхлоргидрина с выходом 56%. Этот результат нашел подтверждение в исследовании Фрида и Клина [3]; они изучали действие сухих галоидоводородов на тетрагидрофуран и 2,5-диметилтетрагидрофуран и нашли, что способность этих соединений к раскрытию цикла последовательно уменьшается при переходе от HJ к HBr и HCl. Из тетрагидрофурана и сухих иодистого и бромистого водорода образуются 1,4-дииод- и 1,4-дибромбутан с выходами 75 и 60% соответственно. Эти же галоидоводороды в результате взаимодействия с 2,5-диметилтетрагидрофураном дают 2,5-дииод- и 2,5-дибромгексаны. Сухой хлористый водород с 2,5-диметилфураном не взаимодействует совсем, а его реакция с тетрагидрофураном приводит к размыканию цикла и образованию хлоргидрина, в согласии с данными Старра и Хиксона. В этой же работе Фрид и Клин показали, что при добавлении безводного хлористого цинка из тетрагидрофурана и сухого хлористого водорода образуется 1,4-дихлорбутан с выходом 56%, а 2,5-диметилтетрагидрофуран и HCl дают 2,5-дихлоргексан с выходом всего 8%. Во французском патенте 864759 [4] сообщается о получении 1,4-дигалоидбутанов с высокими выходами (до 95%) при обработке тетрагидрофурана галоидоводородами в присутствии серной кислоты или катализаторов дегидратации. Клок и Эйерс [5] показали, что трехбромистый фосфор, подобно бромистому водороду, оказывает расщепляющее действие на тетрагидрофурановый цикл; реакция PBr_3 с тетрагидрофураном приводит к образованию 1,4-дибромбутана с выходом 53%.

В нашей работе изучалось действие безводных галоидных солей алюминия ($AlCl_3$ и $AlBr_3$) на тетрагидрофуран и тетрагидросильван. Нами показано, что при действии этих солей на тетрагидрофурановое кольцо происходит его раскрытие с образованием дигалоидозамещенных парафиновых углеводородов. Из тетрагидрофурана и $AlCl_3$

образуется 1,4-дихлорбутан, а из тетрагидросильвана с $AlCl_3$ и $AlBr_3$ получаются соответственно 1,4-дихлор- и 1,4-дибромпентаны:

$$\text{(тетрагидрофуран)} \xrightarrow{AlBr_3} CH_2BrCH_2CH_2CH_2Br + Al_2O_3$$

$$\text{(2-метилтетрагидрофуран)} \xrightarrow{AlX_3} CH_2X \cdot CH_2CH_2CHX \cdot CH_3 + Al_2O_3$$

где X—Cl или Br

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетрагидрофуран и тетрагидросильван получались гидрированием фурана и сильвана на скелетном никелевом катализаторе при 125°. Они выделялись из продуктов реакции разгонкой на колонке эффективностью в 30 теоретических тарелок. Тетрагидрофуран имел т. кип. 65—66° (755 *мм*); d_4^{20} 0,8886 и n_D^{20} 1,4078. Тетрагидросильван кипел при 79—79,2° (750 *мм*) и имел d_4^{20} 0,8582 и n_D^{20} 1,4060.

Опыты по изучению превращений тетрагидрофурана и тетрагидросильвана под действием галоидных солей алюминия проводились следующим образом. В колбу, снабженную механической мешалкой и охлаждаемую льдом, помещался 1 *мол* тетрагидрофурана или тетрагидросильвана. Затем, при постоянном перемешивании, в колбу вносилось небольшими порциями не менее $^2/_3$ *мол* безводного хлористого или бромистого алюминия. Реакция проходила энергично с выделением тепла. После прибавления всего количества галоидного алюминия реакционная смесь перемешивалась в течение часа при комнатной температуре и затем 2—3 *ч* нагревалась на водяной бане. К концу реакции она приобретала вид густой, черной массы. Продукты реакции экстрагировались эфиром, промывались водой и после высушивания хлористым кальцием подвергались разгонке под уменьшенным давлением. Из продуктов, полученных в результате реакции между тетрагидрофураном и хлористым алюминием, был выделен 1,4-дихлорбутан (выход 32%) со следующими свойствами: т. кип. 81—83° (10 *мм*); d_4^{20} 1,1101; n_D^{20} 1,4500; найдено *MR* 30,80; вычислено для $C_4H_8Cl_2$ *MR* 30,41.

Раскрытие тетрагидросильвана под действием хлористого и бромистого алюминия в тех же условиях приводит к образованию 1,4-дихлор- и 1,4-дибромпентана. 1,4-Дихлорпентан, полученный с выходом 58%, обладал следующими свойствами: т. кип. 53—54° (4 *мм*); 104—105° (115 *мм*); 162—164° (750 *мм*); d_4^{20} 1,0731; n_D^{20} 1,4510; найдено *MR* 35,39; вычислено для $C_5H_{10}Cl_2$ *MR* 35,02. 1,4-Дибромпентан (выход 67%) имел т. кип. 66—67° (6 *мм*); d_4^{20} 1,6871; n_D^{20} 1,5094; найдено *MR* 40,73; вычислено для $C_5H_{10}Br_2$ *MR* 40,82.

Кроме этих соединений при взаимодействии тетрагидрофурана и тетрагидросильвана с $AlCl_3$ и $AlBr_3$, образуются высококипящие галоидсодержащие вещества. Так, из продуктов взаимодействия тетрагидросильвана с хлористым алюминием выделена фракция с т. кип. 124—127° (10 *мм*); d_4^{20} 1,0253; n_D^{20} 1,4647; найдено *MR* 56,85; вычислено для $C_{10}H_{20}Cl_2$ *MR* 58,12. Повидимому, эта фракция состоит в основном из дихлордекана.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что под действием хлористого и бромистого алюминия происходит раскрытие тетрагидрофуранового цикла с образованием дигалоидозамещенных алифатических углеводородов.

2. Найдено, что тетрагидрофуран в реакции с $AlCl_3$ дает 1,4-дихлорбутан (выход 32%), а взаимодействие тетрагидросильвана с $AlCl_3$ и $AlBr_3$ приводит к образованию 1,4-дихлорпентана (выход 58%) и 1,4-дибромпентана (выход 67%).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
24. III. 1956

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Froebe, A. Hochstätter, M., 23, 1087 (1902).
2. Starr, Hixon, J. Am. Chem. Soc. 56, 1595 (1934).
3. S. Fried, R. Kleen, J. Am. Chem. Soc. 63, 2691 (1941).
4. E. J. du Pont de Nemours, Фр. пат. 864758, 5. V. 1941; Chem. Abs. 43, 1433 (1949).
5. I. Cloke, O. Ayers, J. Am. chem. Soc. 56, 2144 (1934).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 6

ХРОНИКА

ГОДИЧНОЕ СОБРАНИЕ ОТДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАУК АКАДЕМИИ НАУК СССР

31 января и 1 февраля 1956 г. состоялось годичное собрание Отделения химических наук Академии наук СССР. Академик-секретарь Отделения акад. М. М. Дубинин выступил с отчетным докладом об основных итогах научной деятельности и внедрения в народное хозяйство научных работ институтов Отделения за 1955 г.

В начале своего доклада акад. М. М. Дубинин отметил, что годичное собрание происходит в важный для страны период, накануне XX съезда Коммунистической партии Советского Союза, вскоре после опубликования проекта директив съезда по 6-му пятилетнему плану развития народного хозяйства СССР на 1956—1960 гг. Проект директив — сказал акад. М. М. Дубинин,— намечает всемерное развитие науки и расширение теоретических исследований во всех областях знания. Усилия ученых и материальные ресурсы научных учреждений предположено направить, в первую очередь, на разработку проблем, имеющих важное народнохозяйственное значение. М. М. Дубинин перечислил проблемы, за выполнение которых ответственно Отделение химических наук. В 1955 г. получила развитие деятельность вновь созданных ученых советов и комиссий по ряду проблем. Эта деятельность заключалась в проведении совещаний по отдельным научным направлениям и в рассмотрении научно-организационных вопросов.

Перейдя к деятельности институтов Отделения за 1955 г., акад. М. М. Дубинин отметил, что в Институте общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова работа проводилась в традиционных для этого научного учреждения направлениях. В результате исследования комплексных соединений двух- и четырехвалентной платины были получены новые данные для количественной характеристики закономерности трансвлияния. Руководствуясь этой закономерностью, было синтезировано около 40 комплексных соединений платины, палладия, родия, иридия, рутения и серебра. Результаты работ имеют важное значение для научного обоснования условий получения указанных элементов в чистом виде. Работы по физико-химическому изучению простых и комплексных соединений германия, циркония, гафния, титана, неодима и самария, тантала, индия, галлия, таллия, рения позволили выяснить условия их взаимодействия с солями, окислами, кислотами и др. Получены новые данные, имеющие значение для получения редких элементов из отечественного сырья. Докладчиком отмечены были работы института по изучению природных солей, а также синтетических неорганических соединений.

Касаясь работ Радиевого института им. В. Г. Хлопина, акад. М. М. Дубинин сообщил, что в развитие основных идей В. Г. Хлопина проводились исследования по изучению распределения ряда новых радиоактивных элементов между твердыми и жидкими, а также двумя жидкими фазами. Изучено поведение и механизм захвата транс-урановых элементов при их осаждении двойным сульфатом лантана и калия. Изучалось состояние радиоактивных элементов в растворах при крайнем разведении. Получены разными методами хорошо совпадающие значения для содержания урана в каменных и железных метеоритах; изучена сравнительная миграция изотопов родия из уранинитов. Развивались всесторонние исследования по уточнению радиоактивных методов определения геологического возраста.

Методом толстослойных фотопластинок и радиохимическим путем исследовалось взаимодействие частиц с энергиями 400—700 meV со сложными ядрами. Получены новые данные о механизме процессов деления при высоких энергиях. Успешно развивались исследования в области ядерной спектроскопии. При помощи созданных в институте γ-спектрометров с высокой разрешающей способностью исследованы γ-спектры отдельных изотопов лантана, золота, иридия, европия, мышьяка, рутения и сурьмы, что позволило существенно уточнить схемы энергетических уровней этих изотопов.

Перейдя к деятельности Института геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского, акад. М. М. Дубинин отметил завершение обширных работ по радиохимии продуктов ядерных превращений в результате бомбардировки частицами высоких энергий урана, тория, висмута и меди. Был изучен выход продуктов деления в зависимости от положения химических элементов в системе Менделеева, характер частиц радиоактивного распада и их энергия. Были открыты новые β-активные изотопы и

найдены новые α-излучатели в области редких земель. Развитие работ по геохимии изотопов позволило на основании определений отношений урана и свинца, стронция и рубидия, аргона и калия сравнительным путем произвести оценку возраста докембрийских пород Украины. Исследования по геохимии свинца позволили решить ряд вопросов рудообразовательного процесса.

Имеющие существенное значение работы были выполнены в области химии редких элементов. Так была создана обоснованная экспериментально полная схема разделения и выделения всех 15 элементов редких земель. Завершено и доведено до практического применения разделение циркония и гафния. Разработаны спектральный, рентгеноспектральный и радиоактивационный методы определения очень малых примесей редких элементов в чистых ниобии, тантале, цирконии, вольфраме, молибдене и других металлах. Рентгеноспектральные исследования завершились разработкой теории тонкой структуры твердых тел.

В докладе получили отражение также работы института в области биогеохимии, позволившие установить причины страданий животных и растений в некоторых районах страны в связи с недостаточностью или избыточностью меди, молибдена, свинца, стронция, кобальта и других элементов.

Деятельность Института химии силикатов, как указал акад. М. М. Дубинин, развивалась в ряде направлений: изучались гетерогенные равновесия и фазовые превращения в силикатных системах, проведены работы по гидротермальному синтезу гидросиликатов кальция и по изучению в них природы водородной связи методом инфракрасной спектроскопии. Методами адиабатической калориметрии и термографии были изучены полиморфные превращения кремнезема. Проведены работы для промышленности: по кремнеорганическим покрытиям, сегнетокерамическим материалам, по внедрению в производство полированного стекла новой прогрессивной технологии и другие.

Важное значение для народного хозяйства в связи со строительством гидросооружений имели работы Гидрохимического института. Акад. М. М. Дубинин упомянул об изучении гидрохимического режима реки Волги непосредственно перед образованием Куйбышевского и Горьковского водохранилищ, о составлении прогноза минерализации и химического состава вод озера Балхаш, в связи с намечаемым созданием в его районе гидротехнических сооружений, и некоторых других лабораторных и экспедиционных работах института.

Большим разнообразием направлений отличались работы Института физической химии. О наиболее важных из них М. М. Дубинин сообщил в своем докладе. В области электрохимии и химических источников тока был разработан новый метод исследования механизма выделения молекулярного водорода в процессе электролиза и впервые обнаружена окислительная функция атомарного водорода, переходящего на электроде при высоких перенапряжениях в молекулярный водород за счет одновременного присоединения иона водорода и электрона. При помощи меченых атомов были получены новые данные о механизме электроосаждения металлического хрома, был изучен перенос серебра и сурьмы из решетки положительной пластины аккумулятора на отрицательную. Изучено влияние органических веществ на саморазряд цинкового электрода. По проблеме коррозии металлов докладчиком были отмечены работы по обоснованию нового метода электрохимической защиты нержавеющих сталей посредством анодной поляризации, исследования механизма коррозии металлов в почвах (показавшие зависимость скорости коррозии от засоленности и влажности почв) и некоторые другие работы.

В этом же институте — сказал М. М. Дубинин — в 1955 г. получили завершение и обобщены в монографии работы по изучению механизма влияния активной среды на ползучесть и усталостную прочность металлов, проведено физико-химическое исследование тонкого вибрационного измельчения вяжущих материалов с использованием поверхностно-активных веществ, что послужило обоснованием новой технологии строительных материалов. В связи с изучением аэрозолей разработан удобный поточный метод измерения критических пересыщений на ядрах конденсации и предложен простой поточный счетчик этих ядер.

В области катализа был завершен ряд работ по электронной теории катализа на полупроводниках, подтверждена модифицирующая роль неметаллов в каталитическом получении окиси этилена и показана возможность повысить селективность и активность катализаторов. Усовершенствована классификация каталитических процессов по первичному акту и развита теория подбора катализаторов кислотно-основного типа.

Основной проблемой, разрабатываемой Институтом химической физики в 1955 г., была кинетика и механизм химических реакций. Получили развитие и экспериментальное обоснование представления о макроскопических стадиях химического процесса и особой роли начального периода. Результаты этой работы позволяют считать, что решение задачи управления химическим процессом связано с воздействием на макроскопические стадии.

Экспериментальными исследованиями установлены главные черты механизма действия апротонных кислот в кислотно-каталитических реакциях. Было впервые доказано, что апротонные кислоты типа трехфтористого бора действуют как протонные, образуя с рядом веществ комплексы, являющиеся сильными протонными кислотами.

Далее акад. М. М. Дубинин перешел к работам в области органической химии и остановился на исследованиях, проводимых в Институте элементоорганических соединений. В этом институте получили развитие работы по химии металлоорганических соединений, в частности по химии ферроценов. Было получено большое число производных ферроцена и показано влияние заместителей на активность циклопентадиеновых циклов в молекуле ферроцена. В области фосфорорганических соединений институтом разрабатывалась теория таутомерии на примере таутомерного равновесия лактим-лактамов, кислых эфиров диалкилтиофофсорных кислот и др. Синтезировано большое число соединений, обладающих инсектицидным действием. В области кремнеорганических соединений положено начало развитию методов синтеза полимерных органических соединений, содержащих полиметаллоксановую цепь из атомов кремния и алюминия, соединенных посредством атомов кислорода.

Широкое исследование реакции теломеризации этилена с четыреххлористым углеродом и хлороформом позволили найти условия, обеспечивающие при сравнительно невысоком давлении получать высшие тетрахлоралканы с числом углеродных атомов в молекуле до 51 (нечетные члены ряда). Впервые показано влияние соотношения исходных компонентов и давления на выход практически важных продуктов реакции теломеризации. Разработаны методы синтеза некоторых карбоновых кислот, аминокислот, аминокарбинолов и др.

В области высокомолекулярных соединений удалось решить ряд теоретических вопросов о влиянии строения исходных веществ на свойства получаемых полимеров. Синтезировано большое число новых полимеров на основе различных дикарбоновых кислот и различных бифункциональных соединений, в том числе полимеров, содержащих в своем составе кремний, серу, фосфор и изучены их свойства.

Коснувшись работ Института органической химии им. Н. Д. Зелинского, докладчик отметил существенное развитие исследований, связанных с разработкой теории химического строения, а также расширение теоретических и экспериментальных работ по гетерогенному катализу. Были установлены новые закономерности в структурной и пространственной направленности диенового синтеза. Изучались реакции гидратации, циклизации, изомеризации, окисления, и в отдельных случаях с применением меченых атомов установлен их механизм. На основе ацетиленовых спиртов разработаны методы построения углеродистых цепей изопреноидного типа, что дает возможность осуществлять полный синтез ряда важнейших природных веществ. Завершены разработка новых путей синтеза и клинические испытания нового обезболивающего средства — изопромедола.

Дальнейшее развитие получила мультиплетная теория катализа в части разработки вопросов энергетического соответствия и представлений о квазинеоднородных поверхностях. При помощи кинетического метода проведено обширное исследование по определению энергии связи реагирующих молекул с катализатором. Впервые в гетерогенном катализе экспериментально доказан цепной характер гидрополимеризации окиси углерода с олефинами под действием малых количеств окиси углерода.

Работы Института высокомолекулярных соединений развивались в основном по проблеме установления связи между химическим строением, условиями полимеризации, структурой и свойствами полимеров. Создана теория, объясняющая полуколичественно явления, происходящие при переходе высокополимеров в стеклообразное состояние и при их отжиге. Теория позволила установить связь между температурой стеклования и характеристиками вещества. Получены новые данные об активности двойных связей виниловых соединений в реакциях взаимодействия со свободными радикалами. Исследования ионного обмена завершились созданием основ теории хроматографии и обмена больших ионов.

Исследования в ряду виниловых производных позволили разработать новые композиции прозрачных полимеров и наметить дальнейшие пути создания таких полимеров. Синтетические работы в области получения высокомолекулярных соединений, обладающих новыми или специфическими свойствами, привели к созданию полимеров, производство которых организуется в укрупненных масштабах совместно с промышленными учреждениями.

После окончания обзора деятельности институтов Отделения химических наук акад. М. М. Дубинин доложил собранию, что в 1955 г. состоялось 7 сессий Отделения, на которых было заслушано и обсуждено 32 научных и один отчетный доклад. Важное место в работе Отделения заняли Июльская сессия по мирному использованию атомной энергии, подготовка докладов для Женевской конференции, а также организация химического раздела выставки по мирному использованию атомной энергии.

Докладчик отметил существенные сдвиги, происшедшие в издательской деятельности Отделения,— организованы три новых журнала: «Журнал неорганической химии», «Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии», журнал «Геохимия». Помимо этого по ряду других журналов увеличено число годовых листов.

Акад. М. М. Дубинин с удовлетворением отметил значительное усиление научных связей с зарубежными учеными. Достигнута договоренность с химическими обществами Англии и Франции об обмене научными статьями для опубликования в журналах каждой страны. Такая форма тесного сотрудничества и взаимной информации — сказал докладчик — и у нас и за рубежом найдет в дальнейшем широкую основу для своего развития.

В прениях по докладу М. М. Дубинина выступило свыше 20 чел.

Акад. С. И. Вольфкович остановил внимание на необходимости увеличения изданий методических руководств, энциклопедий и справочников и привлечения авторских коллективов для их написания. Член-корр. АН СССР С. З. Рогинский высказал мнение о необходимости дальнейшего усиления материальной базы работ по проблеме катализа. Акад. П. А. Ребиндер отметил значение быстрой публикации аннотаций по законченным научным работам, важным в теоретическом и народнохозяйственном отношении. Член-корр. АН СССР С. Н. Данилов отметил необходимость расширения и дооборудования лабораторий института.

Д-р хим. наук Н. А. Бах высказалась за желательность пересмотра системы подготовки научных кадров с целью лучшего обеспечения институтов творческими работниками. Член-корр. АН СССР И. П. Алимарин отметил важность лучшей координации научных работ, в частности в области аналитической химии, а также необходимость лучшего технического оснащения, особенно научных учреждений периферии, современными приборами и аппаратурой. Акад. И. Л. Кнунянц призвал к усилению научных исследований в области химии белка, сделал замечания по поводу отдельных статей по белку, появившихся в печати за последние годы, а также высказал ряд соображений по научно-организационным вопросам. Акад. А. Н. Фрумкин критиковал работу «Журнала физической химии» и отмечал необходимость усиления международных связей, в частности по проблеме электрохимической кинетики. Член-корр. АН СССР Я. К. Сыркин отметил недостаточное развитие работ по теории химического строения, по применению физических методов для изучения строения молекул и подчеркнул значение исследований, проводимых казанскими учеными Завойским и Козыревым по парамагнитному резонансу.

Д-р хим. наук И. Н. Лепешков подчеркнул значение развития исследований по неорганической химии и указал на необходимость усиления материальной базы для этих работ. Акад. В. А. Каргин отметил важность поисковых работ, развивающих новые направления в химической науке. Акад. А. П. Виноградов обратил внимание на полезность создания нового печатного органа или организации разделов в каких-либо из существующих журналов, систематически знакомящих с работами ученых по отдельным направлениям науки. Это мероприятие явилось бы, по мнению А. П. Виноградова, лучшим средством для успешной координации научных исследований.

По ряду научно-организационных вопросов выступили также член-корр. АН СССР Н. И. Никитин, акад. Н. Н. Семенов, член-корр. АН СССР О. А. Алекин, д-р хим. наук В. М. Вдовенко, д-р хим. наук Н. А. Торопов, член-корр. АН СССР Н. И. Шуйкин и др.

В заключительном слове акад. М. М. Дубинин отметил справедливость и значение критических замечаний, сделанных по адресу Бюро Отделения, и предложил членам Бюро их тщательно изучить и учесть в дальнейшей работе.

На заключительном заседании годичного собрания Отделения химических наук с интересом был заслушан доклад академика В. Н. Кондратьева на тему: «Пути развития теории химического процесса».

По докладу последовал ряд выступлений.

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ХРОНИКА

Т-06726 Подписано к печати 3/VII 1956 г. Формат бумаги 70×108 1/16. Бум. л. 3 1/2
Печ. л. 9,59+2 вклейки Уч.-изд. листов 10,9 Заказ 378. Тираж 3750 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

Цена 10 руб. 50 коп.